

Maestría en Ciencias e Ingeniería de Materiales

**Obtención de vainillina a partir de biomasa de maíz con
óxidos mixtos como catalizadores sólidos**

Tesis que para obtener el grado de Maestra en Ciencias
presenta:

I.Q.I. Rebeca Yépez Guerra

Asesores.

Dra. Julia Aguilar Pliego

Dr. Antonio Eduardo Palomares

Abril 2017

Para tí.

Fernanda Citlalli.

Con todo mi amor.

Agradezco a Dios por protegerme y darme fuerzas
para superar obstáculos y dificultades.

Agradecimientos.

A los miembros del comité.

Dra. Margarita Viniegra

Dra. Lidia López Pérez

Dr. Jorge Luis Flores Moreno.

Dra. Julia Aguilar Pliego.

Por el tiempo dedicado a la revisión de este trabajo. Por los amables comentarios y sobre todo por la paciencia a lo largo de este proceso.

A mis padres:

Por todo su apoyo en todo lo que he emprendido, por la ayuda que me han brindado, por todo el amor hacia mí y a mi pequeña. No tengo palabras para expresar todo lo que siento.

Cheché, Licha. Los amo con todo mi corazón.

A Fernanda.

Gracias por llegar y cambiar toda mi vida. Por esas sonrisas, esas palabritas y todo el cariño que me das y me permites darte. Siempre recordaré tus hermosos ojitos cuando apenas podías ponerte de pie en tu cuna, observándome trabajar en

las correcciones, cuando te despertabas aún de madrugada debido a luz encendida.

Te amo, mi hija.

A Víctor.

Por el apoyo, la ayuda, por tantas cosas. Gracias

RYGAMMMMVDDS.

A todos los integrantes de mi familia.

A mis hermanos, Sandra y Alberto, por toda la ayuda, el apoyo y el cariño. Los quiero mucho.

Jess, Lupe, Faty, Neri, André, Naty, por las porras y la ayuda.

Gracias a todos Ustedes porque cuando la frustración era tan grande que me rebasaba, que fueron muchas, muchas veces, siempre me escucharon y me repetían “es el último jalón, lo puedes lograr a pesar de todo y de todos”.

Dra. Rosa Luisa Santillan.

Por el apoyo brindado para iniciar este proyecto, para realizar parte de la experimentación en las instalaciones de su laboratorio así como todas las facilidades para la realización del video y sobre todo por la larga espera de verlo finalizado.

A los compañeros de laboratorio del G'bis.

Erika, por el apoyo, la compañía, las largas conversaciones y el cariño.

Salvador, por la gran ayuda a la realización de este trabajo, formamos un buen equipo y vimos un poco de los grandes resultados que esperábamos. Gracias por tu amistad y todo el apoyo.

Les tengo un gran cariño.

A los integrantes del laboratorio 20 de Química. Sra. Carmen, Juan, Víctor, Maru y a todos los que en algún momento me acompañaron y se alegraron por los logros obtenidos en este proyecto.

Gracias por el apoyo y las buenas vibras.

A mí.

Por esmerarme, luchar y terminar.

Índice General

	Página
1. Resumen	1
2. Introducción	2
3. Justificación	6
4. Antecedentes y estado del Arte	
4.1. El ácido ferúlico y Vainillina	7
4.2. Hidrotalcitas y óxidos mixtos	
4.3. Catalizador Metal-orgánico HKUST-1	
4.4. Las hidrotalcitas, óxidos mixtos y MOFs en reacciones de Oxidación	
5. Hipótesis	29
6. Objetivos	30
6.1. Objetivo general.	
6.2. Objetivos específicos	
7. Metodología	31
7.1. Extracción del ácido ferúlico de biomasa.	
7.2. Caracterización del ácido ferúlico extraído de nejayote.	
7.3. Síntesis de Óxidos Mixtos.	
7.4. Evaluación catalítica.	
7.5. Caracterización de la vainillina	
8. Resultados y discusión	36

8.1. Caracterización de Hidrotalcitas	
8.2. Caracterización de Óxidos Mixtos	
8.3. Caracterización de HKUST-1	
8.4. Evaluación catalítica	
8.5. Separación e identificación de productos obtenidos	
8.6. Extracción de ácido ferúlico de nejayote	
8.7. Aplicación de condiciones en ácido ferúlico extraído de nejayote	
9. Conclusiones	64
10. Perspectivas	66
11. Bibliografía	68
12. Anexo.	76
12.1. Gráficos de distribución de tamaño de poro de óxidos mixtos	
12.2. Cromatogramas de gases y espectros de ^1H y ^{13}C del ácido ferúlico y vainillina comercial.	
12.3. Datos cristalográficos del ácido ferúlico extraído de nejayote	

Índice de Figuras

	Página
Fig. 1. Estructura del Ácido ferúlico.	7
Fig. 2. Proceso propuesto para el tratamiento del nejayote mediante Membranas.	10
Fig. 3. Estructura de la vainillina.	12
Fig. 4. Diferentes rutas para la obtención de vainillina comercializada.	13
Fig. 5. Principales Rutas de bioconversión de ácido ferúlico a vainillina.	14
Fig. 6. Obtención de vainillina a partir de ácido ferúlico por medio de enzimas.	15
Fig. 7. Estructura de la brucita compuesta de placas paralelas de Mg^{2+} en coordinación octaédrica con $(OH)^-$.	16
Fig. 8. Representación de la estructura poliédrica de hidróxidos dobles laminar.	17
Fig. 9. Inmovilización de especies metálicas (M), en la superficie de la brucita sobre las capas de la brucita, en el espacio interlaminar de la hidrotalcita.	19
Fig. 10. Ejemplos de MOFs con diferentes formas de poros y canales	22
Fig. 11. Estructura tridimensional del HKUST-1	23
Fig. 12. Esquema de sitios activos de Cu en el HKUST-1.	23
Fig. 13. Reconstrucción asistida por solvente del HKUST-1	24

Fig. 14. Difractograma de la hidrotalcita, CuAl, CuMgAl 25% y CuMgAl 10%.	36
Fig. 15. DRX de la hidrotalcita de CoMgAl.	38
Fig.16. Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno de la hidrotalcita CuMgAl 10% CuMgAl 25% y CuAl	39
Fig.17. Espectros de IR de la hidrotalcita, CuAl, CuMgAl 25%, 10%Cu y CoMgAl 10%.	41
Fig. 18. Difractogramas de los óxidos mixtos de cobre obtenidos. 50% Cu, 25% Cu, 10% Cu.	42
Fig. 19. Difractograma del óxido mixto CoMgAl.	43
Fig. 20. Isotherma para el óxido mixto CuMgAl 10%, 25% y CuAl.	44
Fig.21. Difracción de Rayos X del MOF HKUST-1 sintetizado y de aldrich.	46
Fig.22. Espectro de IR del MOF HKUST-1.	47
Fig. 23. Espectro de IR del HKUST-1.	53
Fig. 24. Espectro de RMN de ^1H de la vainillina en CDCl_3 obtenida con HKUST-1 activado a 100°C y vacío, 3h de reacción.	54
Fig. 25. Espectro de RMN de ^{13}C de la vainillina en CDCl_3 obtenida con HKUST-1 activado a 100°C y vacío, 3h de reacción.	55
Fig. 26. Cromatograma del ácido ferúlico extraído de nejayote.	57
Fig. 27. Espectro de ^1H en DMSO-d_6 del ácido ferúlico extraído del nejayote.	58
Fig. 28. Espectro de ^{13}C en DMSO-d_6 del ácido ferúlico extraído del nejayote.	59
Fig. 29. Espectro de IR del ácido ferúlico extraído de nejayote.	59
Fig. 30. Difracción de rayos X de monocristal del ácido ferúlico extraído.	60

Fig. 31. Espectro de NMR de ^1H en DMSO de crudos de reacción de los óxidos de cobre (a) 10%.Cu, (b) 25%.Cu, (c) 50%.Cu	61
Fig. A1. Distribución de tamaño de poro del óxido mixto con 10% de cobre.	76
Fig. A2. Distribución de tamaño de poro del óxido mixto con 25% de cobre.	76
Fig. A1. Espectro de RMN de ^1H de la vainillina de aldrich.	77
Fig. A2. Espectro de ^{13}C de la vainillina de aldrich.	77
Fig. A3. Cromatograma de referencia del ácido ferúlico de aldrich.	78
Fig. A4. Cromatograma de referencia de la vainillina de aldrich.	78

Índice de Esquemas

	Página
Esquema 1. Propuesta de mecanismo para reacción de oxidación del ciclohexeno, HKUST-1 como catalizador y TBHP.	25
Esquema 2. Epoxidación de alquenos con H_2O_2 y nitrilos.	26
Esquema 3. Mecanismo de epoxidación de olefinas usando H_2O_2 , materiales tipo hidrotalcita y un compuesto amida.	27
Esquema 4. Reacción de oxidación de ácido ferúlico a vainillina.	47
Esquema 5. Evaluación de la reacción de oxidación de ácido ferúlico a vainillina utilizando HKUST-1 como catalizador.	51

Índice de Tablas

	Página
Tabla 1. Características topológicas y estructurales de las hidrotalcitas de cobre y cobalto a las diferentes relaciones molares estudiadas.	40
Tabla 2. Datos de adsorción-desorción de nitrógeno para óxidos mixtos obtenidos.	45
Tabla 3. % Conversión obtenida evaluación catalítica con óxidos mixtos de cobre, acetonitrilo a 100°C durante tres horas de reacción.	49
Tabla 4. % Conversión obtenida evaluación catalítica con óxidos mixtos de cobre, dimetilformamida a 100°C durante tres horas de reacción.	50
Tabla 5. Comparación de % conversión a vainillina obtenida de la evaluación catalítica con óxidos mixtos de cobre, óxidos mixtos de cobalto, acetonitrilo o DMF a 100°C durante tres horas de reacción.	51
Tabla 6. Longitud de enlaces [Å] y ángulos [°] para los cristales obtenidos de ácido ferúlico extraído.	60
Tabla 7. Porcentaje de Conversión a vainillina evaluando catalizadores sólidos en reacción con ácido ferúlico extraído de nejayote.	63
Tabla A1. Datos de colección de cristal de ácido ferúlico extraído.	78
Tabla A2. Solución y refinamiento de monocristal.	80
Tabla A3. Coordinadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico equivalente ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).	81
Tabla A4. Longitud de enlace [Å] y ángulos [°].	81
Tabla A5. Parámetros de desplazamiento anisotrópico [$\text{\AA}^2 \times 10^3$].	83
Tabla A6. Coordinadas de hidrógenos ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).	83

1. Resumen.

Se presenta la síntesis de óxidos mixtos de cobre y cobalto derivados de hidrotalcitas que se prepararon por el método de coprecipitación a partir de las sales de magnesio, aluminio, cobre y cobalto; las hidrotalcitas obtenidas se calcinaron para formar los óxidos mixtos, los cuales se evaluaron en la reacción de oxidación del ácido ferúlico, ácido 3-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-propenoico, obtenido de aldrich, para la obtención de vainillina. El HKUST-1 (Hong Kong University of Science and Technology), un catalizador metal-orgánico, también se evaluó como otra alternativa en la síntesis de vainillina. El ácido ferúlico se extrajo del nejayote de maíz (biomasa) líquido que contiene moléculas fenólicas y lignocelulosicas importantes para producir moléculas como la vainillina.

Los materiales obtenidos fueron analizados por diferentes técnicas fisicoquímicas. Mediante la difracción de rayos-X se identificaron las fases de los diferentes materiales sintetizados. Por medio de la adsorción/desorción de N₂ se determinó el área superficial específica y la porosidad de los materiales. Por la técnica de FTIR, se determinaron las señales de las vibraciones características de estos materiales.

Los materiales se evaluaron como catalizadores en la reacción de oxidación del ácido ferúlico para la obtención de vainillina. Se estudiaron las condiciones de reacción modificando: el disolvente, la temperatura y la cantidad de catalizador. Las reacciones se monitorearon mediante cromatografía de placa fina (TLC). Los productos obtenidos se identificaron por Resonancia Magnética Nuclear de ¹H y ¹³C y cromatografía de gases.

Con las condiciones de reacción en que se obtuvo mayor conversión a vainillina se evaluaron los catalizadores en la oxidación de ácido ferúlico extraído de nejayote.

2. Introducción.

En la actualidad los temas de control de contaminantes se han convertido en un tema de interés en diversas áreas de investigación. La disminución, control y tratamiento adecuados de estos contaminantes, provenientes de diversos procesos, está regido por diversas normas.

En México, el cultivo de maíz es uno de los más importantes, alrededor del 90% de la producción del maíz se dedica al consumo humano. La tortilla es un alimento a base de maíz, obtenido por el proceso de nixtamalización. El proceso de nixtamalización del náhuatl *nixtli*, cenizas y *tamalli*, masa, es un método por medio del cual se prepara la masa de maíz; consiste en la cocción de maíz en agua con una proporción fija de cal (hidróxido de calcio) durante 50 a 90 minutos. Después de la cocción, se deja reposar de 14 a 18 horas, para facilitar la separación de la cascarilla. El agua de cocción, conocida como nejayote, se retira. Después el maíz se lava dos o tres veces para eliminar el exceso de cal obteniendo así el llamado nixtamal, el cual es molido hasta formar la masa.^{1a,b} El nejayote, se desecha directamente al drenaje. Este hecho representa un problema por la cantidad requerida de oxígeno para su descomposición,² (DBO), ya que el nejayote contiene muchos compuestos orgánicos como lípidos, almidones, aminoácidos, polipéptidos, celulosas, etc., y además presenta pH básico (10-13).

Sin embargo, algunos investigadores han determinado que el nejayote contiene diversos compuestos de interés. De entre éstos, el ácido ferúlico, compuesto orgánico que se encuentra en mayor cantidad y es usado como precursor para pigmentos, cosméticos, medicamentos, entre otros.³ Este compuesto, extraído de fuentes naturales ha sido sugerido como materia prima para la obtención de vainillina.⁴

La vainilla es ampliamente utilizada en la industria alimenticia y farmacéutica. La vainillina es el principal componente de la vainilla y es extraída de la vaina de la orquídea vainilla. Debido a que la vainillina natural tiene varias aplicaciones y a que la cantidad extraída es pequeña, se han buscado métodos para obtenerla de forma sintética. La mayor parte de la vainillina se obtiene por síntesis química del guayacol y la lignina.^{5,6}

A la fecha la tendencia es la obtención de vainillina a partir de fuentes naturales. Se han realizado esfuerzos para obtener vainillina mediante procesos biológicos, los cuales se basan en bio-transformaciones que duran varios días además de que se obtienen varios subproductos. Estos procesos están basados en la utilización de microorganismos⁷, células vegetales o sistemas enzimáticos,⁸ otra vía puede ser la catalítica. La catálisis puede ser clasificada en tres grupos, enzimática, homogénea, y heterogénea.

La catálisis enzimática se lleva a cabo mediante el uso de proteínas y es necesario que se cuenten con las condiciones adecuadas para que los procesos se realicen. Los procesos son largos y sensibles a cambios de concentración y pH.⁵

La catálisis homogénea es muy utilizada en química fina para la obtención de fármacos y en diversos procesos industriales. Sin embargo, ésta conlleva una desventaja, debida principalmente, a que los catalizadores empleados son ácidos o bases que pueden ocasionar el rápido deterioro de las instalaciones utilizadas. Aunado a este hecho, la separación del catalizador del producto deseado es difícil debido a que ambos se encuentran en la misma fase y además, los residuos de dichos procesos requieren de un tratamiento previo antes de ser desechados.

La tercera opción es la catálisis heterogénea, que es de gran utilidad en infinidad de procesos químicos en el ámbito industrial. Respecto a la catálisis homogénea,

tiene la ventaja de que el catalizador utilizado, generalmente un sólido, es fácilmente separable del medio de reacción y puede ser reutilizado.⁹

Actualmente la catálisis heterogénea es muy utilizada en varios procesos químicos industriales, ya que siendo el catalizador un sólido, es más fácil separarlo del medio de reacción, es posible reutilizarlo, disminuye el tiempo de reacción y permite mantener condiciones de reacción más suaves, lo que reduce los costos de producción.⁹

Existen numerosos catalizadores, entre ellos están las hidrotalcitas. Las hidrotalcitas o hidróxidos dobles laminares son materiales conformados por estructuras laminares con carga positiva, la cual se compensa con iones carbonato (CO_3^{2-}) y moléculas de agua interlaminares. Estos materiales tienen una característica particular, y es que pueden intercambiar los iones carbonato por otros y pueden perder agua interlaminar y transformarse en óxidos mixtos, los cuales al hidratarse tienen la capacidad de recuperar su estructura. A esta capacidad se le conoce como efecto memoria.¹⁰

Los óxidos mixtos que se obtienen mediante la descomposición controlada de materiales tipo hidrotalcita, presentan áreas específicas entre 100-300 m^2/g , lo cual permite que tengan mayor número de sitios activos y mayor actividad que los óxidos metálicos. Los óxidos mixtos de metales de transición como: Vn, Cu, Mn, Co, etc., tienen aplicación en varias reacciones por ejemplo: reacciones de oxidación, de isomerización, condensaciones, por mencionar algunas.^{11, 12}

Otro tipo de catalizadores son los materiales metal-orgánicos, también conocidos como polímeros de coordinación son materiales cristalinos nano porosos que se componen de pequeños clústers que contiene metales conectados tridimensionalmente por un ligando orgánico, estos actúan también como espaciadores lo que les da una estructura porosa con un volumen de poro grande. Recientemente se han sintetizado materiales metal orgánico que conservan la

porosidad después de remover el solvente. Estos catalizadores se han estudiado en reacciones de oxidación de alquenos a ácidos con acetonitrilo como disolvente.¹³

El estudio de catalizadores sólidos como los óxidos mixtos de cobre y el metal-orgánico HKUST-1 en la reacción de oxidación del doble enlace del ácido ferúlico al aldehído de la vainillina es de relevancia debido a que no hay reportes sobre la obtención de vainillina mediante catálisis heterogénea.

3. Justificación.

Emplear el nejayote, un material considerado de desecho contaminante, como materia prima para la obtención de ácido ferúlico es de gran interés, ya que además de que se evita que el nejayote sea vertido en el drenaje sin ningún tratamiento previo, se extrae un compuesto que puede ser utilizado como materia prima para la síntesis de la vainillina.

Esto es importante pues en la actualidad la vainillina se obtiene de forma sintética a partir del guayacol, pero esta es una síntesis de bajo rendimiento. También se puede obtener por catálisis enzimática, pero para ello se necesita un tiempo mayor a 36 horas, sin tomar en cuenta el tiempo de inoculación de los microorganismos específicos.

Por ello se estudiará como una nueva alternativa para obtener vainillina la oxidación catalítica del ácido ferúlico empleando como catalizador los óxidos mixtos de cobre y cobalto obtenidos a partir de hidrotalcitas y el HKUST-1 que presentan una elevada área específica y buena dispersión de la fase activa. Además, los óxidos mixtos de cobre han sido utilizados como catalizadores en reacciones de oxidación dando buenos rendimientos. Con estos catalizadores heterogéneos se espera mejorar las condiciones de síntesis de la vainilla a partir de ácido ferúlico, obtenido de un desecho como el nejayote.

4. Antecedentes y estado del arte.

4.1 El ácido ferúlico y la vainillina

El ácido ferúlico ($C_{10}H_{10}O_4$), ácido 3-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-propenoico (Fig. 1). Se encuentra con más frecuencia como un éster unido a un polisacárido que puede derivarse del ácido cinámico, del ácido 4-hidroxi-3-metoxicinámico o del ácido coníferico. Presenta dos isómeros, el cis como un líquido amarillo y el trans como cristales.¹⁴ El ácido ferúlico fue aislado de la *genus férula foetida* y se determinó su estructura en 1866 por el austriaco Hlasiwetz Barth.¹⁵

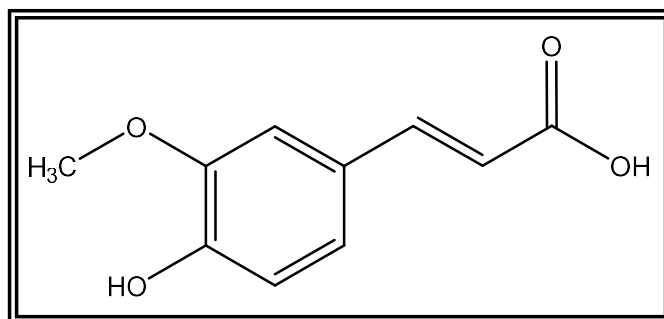


Fig. 1. Estructura del Ácido ferúlico.

El ácido ferúlico es uno de los compuestos más abundantes en la naturaleza, se puede encontrar en frutas, vegetales, flores, cereales, algunos granos como frijol, trigo y maíz. Es considerado como una fuente renovable para bio-catálisis o para su conversión química en otros compuestos aromáticos útiles.¹⁶

Las varias aplicaciones del ácido ferúlico son debidas a la conjugación del anillo aromático y de los sustituyentes hidroxil y metoxi, grupos electro-donantes. Además el grupo carbonilo con el doble enlace $C=C$, producen propiedades anti-oxidantes.¹⁷

La obtención de ácido ferúlico de paredes celulares de las plantas es un proceso que ha llamado la atención a pesar de ser complicado y costoso ya que requiere de hidrólisis enzimática o química. Gran parte del ácido ferúlico utilizado para la obtención de vainillina se obtiene principalmente como un sub-producto en la producción de aceite de salvado de arroz.¹⁸ Torres y colaboradores reportaron altos rendimientos de ácido ferúlico y ácido p-cumárico mediante hidrólisis alcalina de mazorcas de maíz.¹⁹ En los granos de maíz es donde se encuentra un mayor contenido de ácido ferúlico. El maíz es uno de los granos de mayor consumo en nuestro país, el cual es utilizado principalmente para la elaboración de tortillas, a través del proceso de nixtamalización, generando como desecho el nejayote (agua de cocción de maíz), el cual es rico en ácido ferúlico.²⁰

Como se comentó anteriormente el proceso de nixtamalización (Ilustración 1) involucra un tratamiento termo-alkalino por el cual el maíz se cocina y reposa en una solución saturada de Ca(OH)_2 . Valderrama y colaboradores²¹ reportaron que durante dicho reposo ocurren varios mecanismos de acumulación, difusión y percolación del calcio de los granos de maíz, los cambios que ocurren en esta etapa alteran tanto la cristalinidad como la re-asociación de las moléculas de almidón.²²



Ilustración 1. Proceso de nixtamalización

El nejayote es considerado un subproducto de la nixtamalización, un líquido de desecho altamente contaminante ya que contiene elevadas concentraciones de sólidos solubles e insolubles que incluyen polisacáridos, fibras de almidón y proteínas. Además de presentar altos valores de demanda biológica de oxígeno (DBO), sólidos suspendidos, alta demanda química de oxígeno (DQO) y alcalinidad.²³

Debido a la gran cantidad de nejayote producido en México es importante buscar alternativas de reuso y tratamiento de este desecho. Por lo cual se han estudiado diversas metodologías para evitar desechar los residuos en estas condiciones.²⁴ Una de estas metodologías es utilizar CaSO_4 , CaCO_3 y CaCl_2 , en lugar del Ca(OH)_2 con lo que se observó una disminución en los residuos y no alteró la calidad de la harina obtenida.^{25,26}

Algunas metodologías implican la recuperación de los sólidos del nejayote para ser usados en mejoras de suelos.^{23,27} Los sólidos recuperados también se han adicionado de nuevo al proceso de nixtamalización, lo cual ha aumentado el rendimiento y la consistencia de la masa obtenida sin que se afecten significativamente parámetros texturales como elasticidad total, cohesión, dureza y resistencia.²⁸

Ya que se ha reportado la presencia de compuestos bio-activos en esta agua de desecho (nejayote) como carbohidratos,²⁹ fibras dietéticas³⁰ y polifenoles,^{31,32} algunos autores han considerado al nejayote como un subproducto. Castro-Muñoz³³ y colaboradores proponen una alternativa para el tratamiento del nejayote mediante membranas de microfiltración y ultrafiltración (Fig. 2). De la microfiltración se separan los sólidos suspendidos, que son utilizados como alimento de animales de granja, como fuente de carbón o en procesos biotecnológicos; del concentrado de la primera ultrafiltración se recuperan los carbohidratos que son utilizados como aditivos de alimentos y por último en la

segunda ultrafiltración se recuperan dos fases: los sólidos de calcio que pueden reusarse en el procesos de nixtamalización y una solución clara, rica en polifenoles utilizados en áreas como cosméticos, alimentos y farmacéutica. El residuo se desecha para el tratamiento de agua común.³³

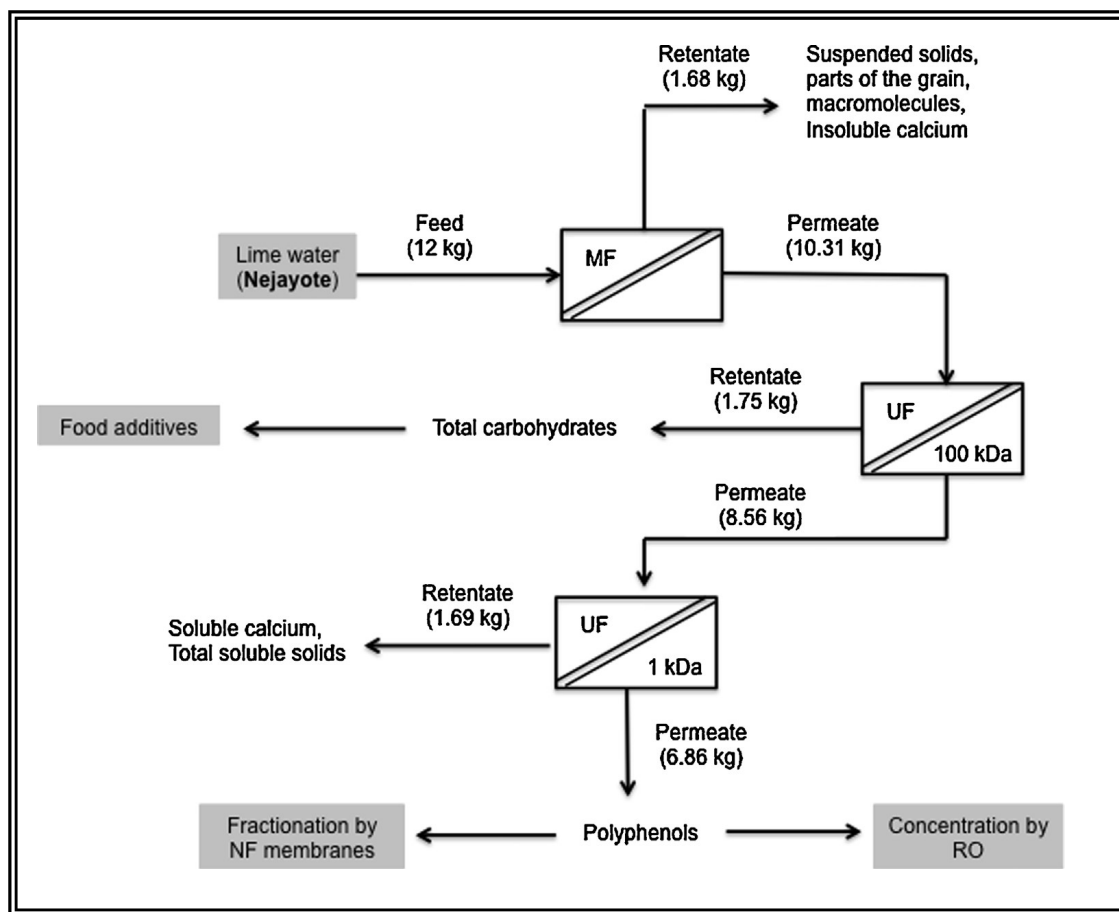


Fig. 2. Proceso propuesto para el tratamiento del nejayote mediante membranas. (Esquema tomado de la referencia 33.)

Por técnicas espectroscópicas se determinó que los compuestos con mayor concentración en el nejayote son las sales de calcio de los ácido trans-ferúlico, p-cumárico, protocatecoico y 8,5'-diferúlico. Debido a que el ácido ferúlico presenta la característica de ser intermediario para la producción de medicamentos, aditivos alimenticios y compuestos aromáticos entre otros, se han realizado

investigaciones para la obtención del ácido ferúlico de fuentes naturales a un bajo costo^{3,20, 24}

El método de extracción de ácido ferúlico del nejayote, inicialmente encontrado como sal de ácido ferúlico, es mediante acidificación, con una solución diluida (20% a 35% v/v) de ácido sulfúrico, clorhídrico o fosfórico, adicionando la cantidad necesaria para que el pH de la solución sea menor de 4, con el fin de favorecer el proceso de adsorción. El material adsorbente que se utiliza es el carbón activado granular aunque también es posible utilizar resinas sintéticas como la amberlita, el PVPP (polivinilpolipirrolidona) y SDVB (estireno di-vinil benceno). El intervalo de temperatura recomendado para el proceso de adsorción es de 20-50°C y con agitación adecuada para evitar la sedimentación del material adsorbente. El tiempo requerido para este proceso varía dependiendo de la naturaleza y cantidad del material adsorbente empleado, así como de la temperatura. El material adsorbente se recupera mediante filtración o decantación. Se lava con agua acidulada para eliminar sólidos en suspensión retenidos. El ácido ferúlico adsorbido se recupera del material adsorbente por desorción con disolventes orgánicos como etanol o acetato de etilo a una temperatura de entre 50 a 70°C, repitiendo el ciclo de desorción de 4 a 6 veces. Una vez colectadas las fracciones de desorción, el solvente se elimina por evaporación. El sólido obtenido contiene entre un 65% a un 95% de ácido ferúlico, el cual puede ser purificado por recrystalización con solventes poco polares como hexano y cloruro de metileno.^{3,24}

La vainillina, 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído; (Fig. 3) es el principal componente de la vainilla y es uno de los saborizantes más importante en el mundo. La vainillina se extrae de forma natural de la vaina de la orquídea vainilla; los principales productores son México, Tahití y Madagascar. La principal aplicación de la vainillina sintética es como saborizante, en fragancias y en productos farmacéuticos. La mayor parte de la producción de la vainilla sintética se utiliza como intermediario en la industria farmacéutica y química para la producción de

herbicidas, agentes antiespumantes o medicamentos como la papaverina, l-dopa, l-metildopa y agentes antimicrobiales.^{5,34,35}

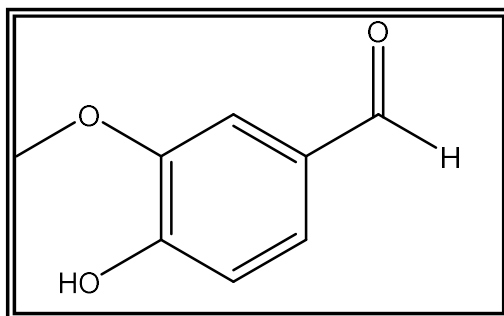


Fig. 3. Estructura de la vainillina.

La vainillina es un sólido cristalino con un agradable aroma dulce. Químicamente es un aldehído aromático que pertenece al grupo C6-C1 de los compuestos fenólicos. Es relativamente poco soluble en agua a temperatura ambiente pero muy soluble en alcohol, éter y agua caliente.^{36,37}

En 1858, Theodore Nicolas Gobley aisló la mayoría de los componentes extraídos de la vaina de vainilla para después elucidar su estructura química.³⁸ Actualmente menos del 1% de la producción de vainillina proviene de las vainas de vainilla; la mayoría es producida sintéticamente a partir de lignina, guayacol y eugenol.^{6,7}

La síntesis de vainillina involucra el uso de compuestos peligrosos y una gran cantidad de desechos, esto ha incrementado la exploración de metodologías más ecológicas, una alternativa es la bio-ingeniería con microorganismos.³⁹ La mayoría de los avances de esta síntesis se basan en la bio-conversión de ciertas sustancias naturales como la lignina, curcumina, ácido ferúlico, eugenol e isoeugenol utilizando microorganismos como levaduras, hongos, enzimas y bacterias.⁴⁰

Fu y colaboradores⁴¹ investigaron la producción de vainillina natural mediante cultivos de células y tejidos de plantas pero no ha sido posible aplicarlo industrialmente debido al lento crecimiento celular y al bajo rendimiento.^{5,34,42}

En general, los precursores para la obtención de vainillina aceptados como “naturales” son aquellos que entran en lo acordado en la legislación 354 (L354) del Parlamento Europeo y el Consejo de la Unión Europea⁴³ y la Legislación de Alimento de los Estados Unidos.^{8,39} Los dos requerimientos son que sean derivados de fuentes como especias, frutos, extractos obtenidos por procesos de destilación extracción, enzimólisis, hidrólisis y fermentación además de que el material de partida debe ser de origen vegetal, animal o microbiológico.⁴⁴ La vainillina obtenida mediante procesos biotecnológicos a partir de ácido ferúlico, curcumina, eugenol y glucosa obtenidas de salvado de arroz, cúrcuma, clavo, y maíz respectivamente, ha sido comercializada por varias industrias durante décadas¹⁸ (Fig. 4).

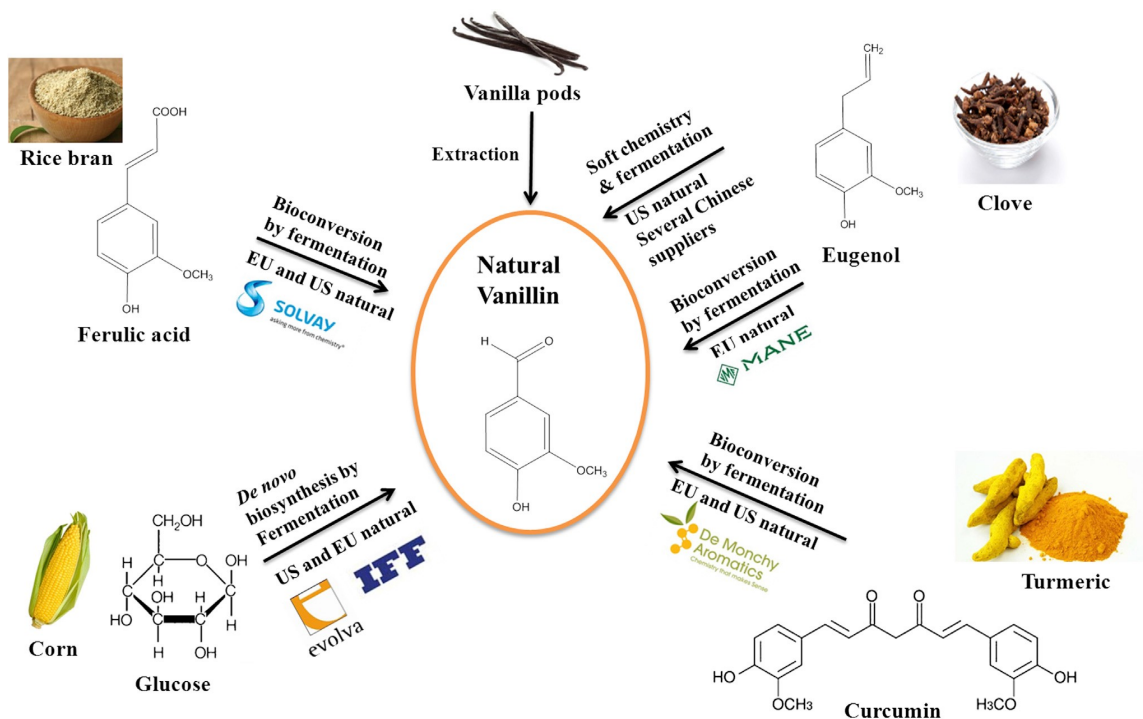


Fig. 4. Diferentes rutas para la obtención de vainillina comercializada. (Fig. tomada de la referencia

De todos ellos, el ácido ferúlico es el sustrato más explorado para la producción de vainillina debido a que es abundante en la naturaleza y a su similitud estructural. El ácido ferúlico se sintetiza en las plantas. No se conocen microorganismos capaces de sintetizar ácido ferúlico pero si se han investigado varios microorganismos capaces de degradar el ácido ferúlico con la vainillina como intermediario (Fig. 5). Se pueden mencionar cinco principales vías de bioconversión basadas en diferentes reacciones iniciales: (A) Reacción retro-aldol independiente de CoA, (B) Reacción retro-aldol dependiente de CoA, (C) β -oxidación dependiente de CoA, (D) Descarboxilación no oxidativa y (E) Reducción. En cuanto a la descarboxilación no oxidativa se ha observado la obtención del 4-vinilguayacol en un proceso competitivo que ocurre rápida y eficientemente.¹⁸

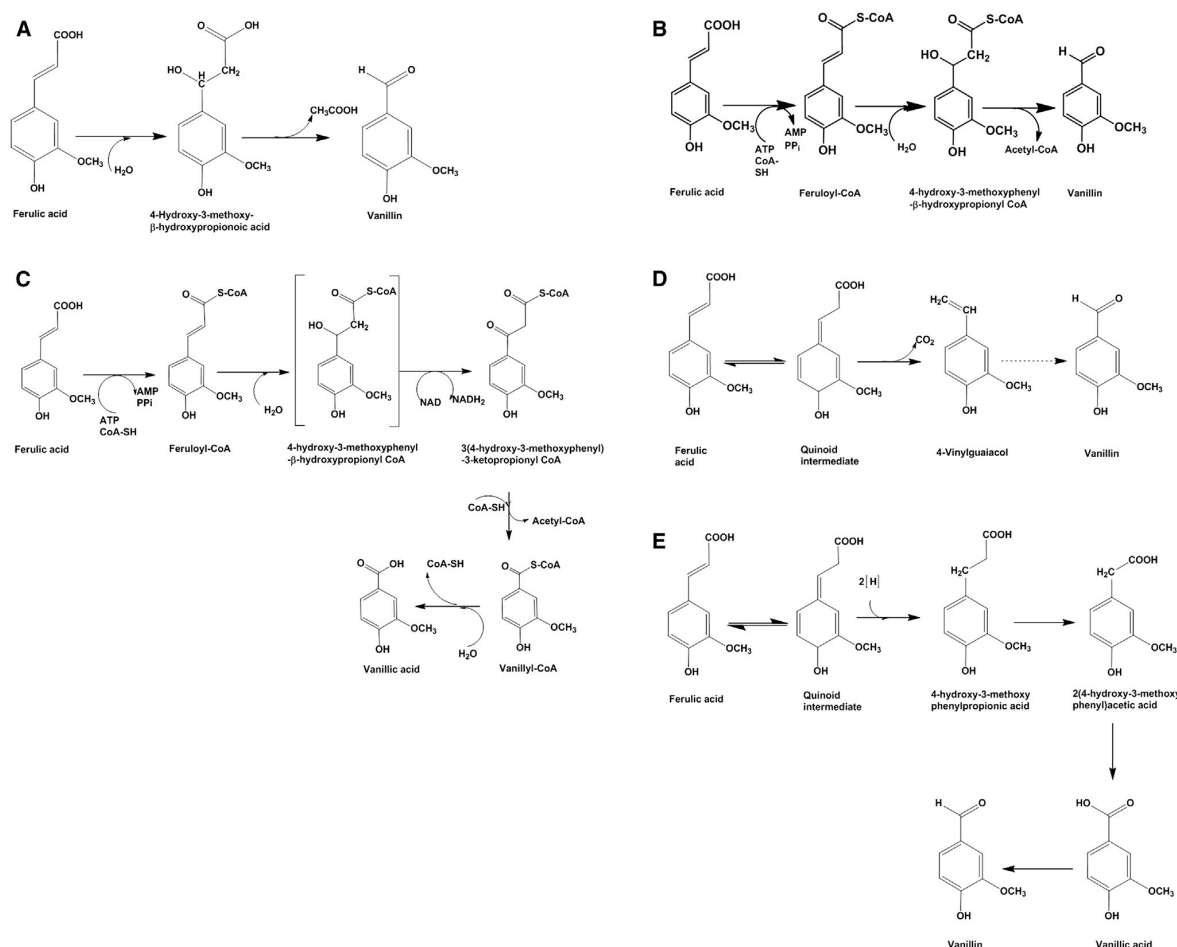


Fig. 5. Principales Rutas de bioconversión de ácido ferúlico a vainillina. (Fig. tomada de la referencia 18).

De todos ellos, uno de los procesos más usados para la obtención de vainillina a partir de ácido ferulico, es la β -oxidación dependiente de CoA (Fig. 6). Este proceso incluye los siguientes pasos: el primero es la exposición del ácido ferúlico o su sal a la enzima CoASH (I), en el segundo paso el *trans*-feruloxil obtenido se expone a la enzima SCoA (II), y en el tercer paso el 4-hidroxi-propionilo es expuesto nuevamente a la enzima ScoA para obtener de esta manera la vainillina.⁴⁵

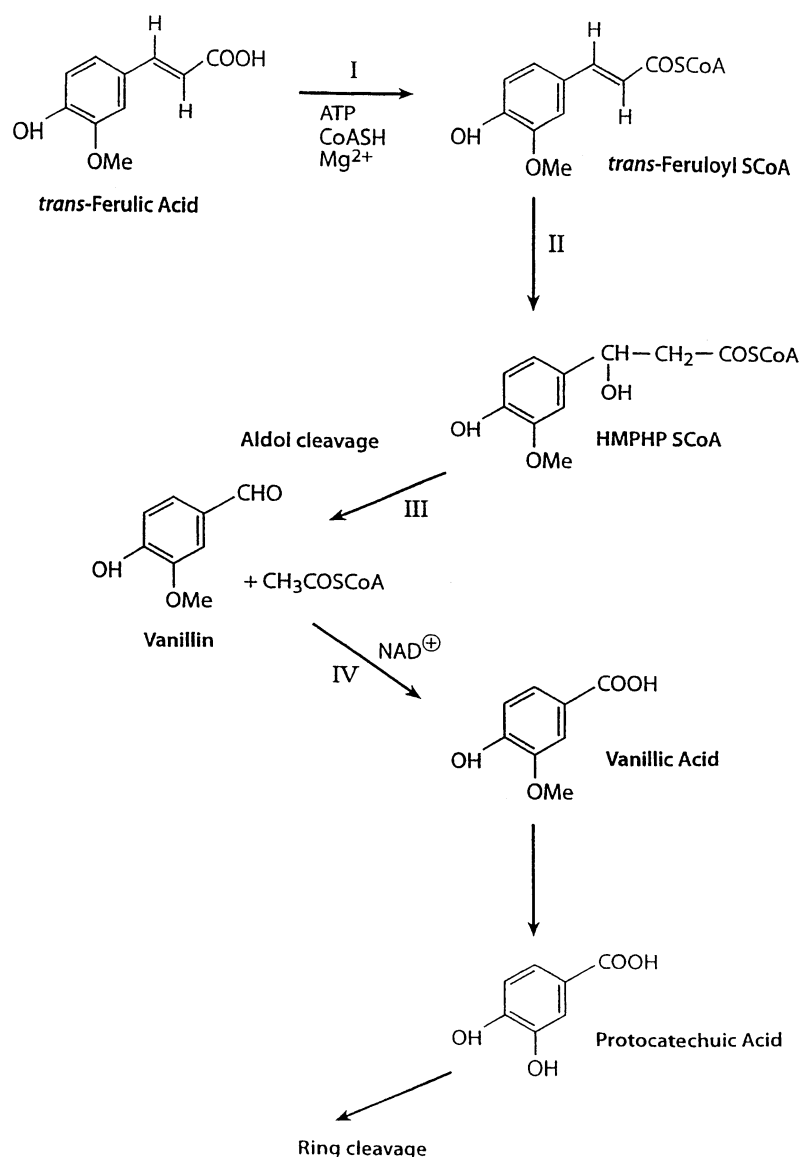


Fig. 6. Obtención de vainillina a partir de ácido ferúlico por medio de enzimas. (Fig. tomada de la referencia 45).

En las metodologías reportadas para la obtención de vainillina se utilizan microorganismos o enzimas, es un tipo de catálisis enzimática. Otra opción para sintetizar la vainillina es la aplicación de catalizadores sólidos como zeolitas, hidrotalcitas, MOFs. Esto sería aplicar la catálisis heterogénea, que es un proceso amigable con el medio ambiente y es posible recuperar el catalizador.

4.2. Hidrotalcitas y óxidos mixtos.

La hidrotalcita es un mineral cuya fórmula química es $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y presenta una estructura tipo brucita $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ (Fig. 7). La primer hidrotalcita natural fue reportada por Hochstetter en 1842 y la primer hidrotalcita sintética fue reportada en 1942 por Feitknecht^{46,47} y se considera un tipo de hidróxido doble laminar.

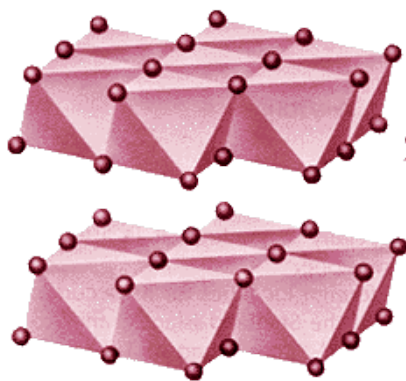
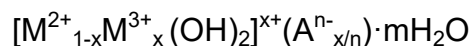


Fig. 7. La estructura de la *brucita compuesta de placas paralelas* de Mg^{2+} en coordinación octaédrica con $(\text{OH})^-$. El espaciado en el eje c es ocasionado por enlaces débiles residuales. (Fig. tomada de http://www2.uned.es/cristamine/min_descr/clases/oxidos.htm).

Los hidróxidos dobles laminares son un amplio grupo de compuestos laminares inorgánicos también llamados compuestos tipo hidrotalcita debido a la similitud estructural que presentan con ésta. Estos materiales tienen una estructura laminar con una carga positiva residual debido a la sustitución isomorfica de los cationes bivalentes por cationes trivalentes, la cual es compensada por aniones carbonato

y en algunos casos hidróxilo presentes en los espacios interlaminares. Estos compuestos están representados por la fórmula general:



donde: M^{2+} es un catión divalente y M^{3+} un ion trivalente; ambos son iones metálicos con radios iónicos similar al Mg^{2+} , x es la relación metálica $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$. A^{n-} son las especies aniónicas de compensación que pueden ser orgánicas o inorgánicas, modificando así el espesor laminar y m es la cantidad de agua.^{46,47,48} En la estructura poliédrica de los hidróxidos dobles laminares cada grupo hidroxilo está coordinado a tres metales que pueden ser de Al o Mg, se pueden distinguir cuatro diferentes arreglos, Mg_3OH , Mg_2AlOH , $MgAl_2OH$ y Al_3OH (Fig. 8). El porcentaje de cada uno de los hidroxilos puede ser calculado asumiendo una distribución aleatoria de los metales en las láminas.¹⁰

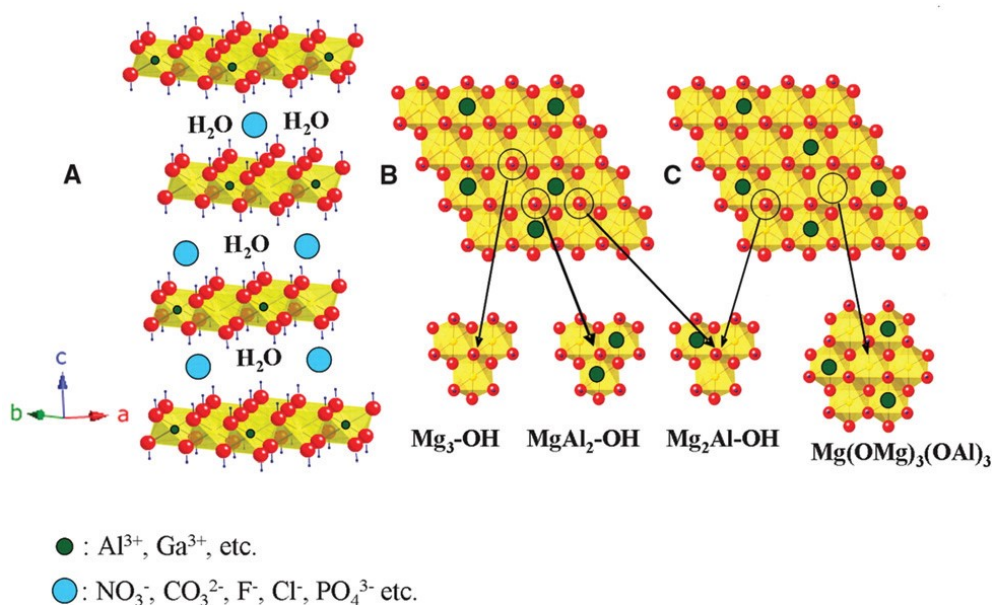


Fig. 8. (A) Representación de la estructura poliédrica de hidróxidos dobles laminares, (B) distribución aleatoria de los cationes, (C) distribución ordenada de cationes. (Figura tomada de la referencia 48).

Se ha demostrado que propiedades como la composición química, características texturales y morfológicas pueden ser modificadas en las condiciones de síntesis. Así, la precipitación es uno de los métodos de síntesis comúnmente usados y se ha observado que al variar las condiciones de precipitación se modifican las propiedades de las hidrotalcitas y por consecuencia su desempeño catalítico.⁴⁹

Pero este no es el único método y las hidrotalcitas sintéticas o hidróxidos dobles laminares se obtienen por diversos métodos directos que incluyen la coprecipitación, síntesis sol-gel, química suave, reacción sal-óxido, crecimiento hidrotérmico y síntesis electroquímica. Pero también han sido sintetizadas por métodos indirectos, que son aquellos en los que se usan hidróxidos dobles laminares como precursores, estos son intercambio iónico directo, intercambio iónico por ataque ácido con eliminación de especies huésped interlaminares e intercambio iónico por la formación de sales surfactantes, también el método de deslaminación-reapilado.⁴⁷ Por otra parte, Kim y colaboradores⁵⁰ reportaron la obtención de películas de hidrotalcita por deposición electroquímica. El tamaño de partícula de las hidrotalcitas sintéticas depende del método y la temperatura de síntesis, así como del tiempo de la reacción y la relación de iones metálicos, etc.⁴⁶

Las hidrotalcitas son consideradas como una alternativa a catalizadores homogéneos ya que presentan ventajas como la fácil separación de la mezcla de reacción, disminución de la corrosión en el reactor, posibilidad de reciclarse, etc.⁵¹ La facilidad de síntesis y la capacidad de reutilizar las hidrotalcitas en catálisis es otro punto que puede aconsejar su uso en diversas reacciones.⁵²

El incremento del interés en las hidrotalcitas sintéticas es debido a sus propiedades como catalizadores y soportes de catalizadores, antiácidos, antipépticos, agentes de captura de contaminantes aniónicos, retardantes de llama, estabilizadores poliméricos, mallas moleculares, intercambiadores iónicos y

adsorbentes para ácidos y sustancias aniónicas, electrodos y protectores anti-corrosión.^{46,47}

Las hidrotalcitas han sido utilizadas como soportes de metales como Ru, Pd, Au, Ag, Pt, Cu, V, Mn, entre otros, lo que ha permitido obtener una mayor selectividad en reacciones orgánicas como de deshidrogenación de alcoholes y de desoxigenación de epóxidos.⁴⁸ La interacción entre los sitios básicos de la superficie de la hidrotalcita y la especies metálicas introducidas muestra que las hidrotalcitas pueden ser utilizadas con otros sitios ácidos y catalizadores metálicos para promover reacciones en secuencia de un solo paso, lo que representa una metodología importante, especialmente para compuestos derivados de biomasa (Fig. 9).⁴⁸

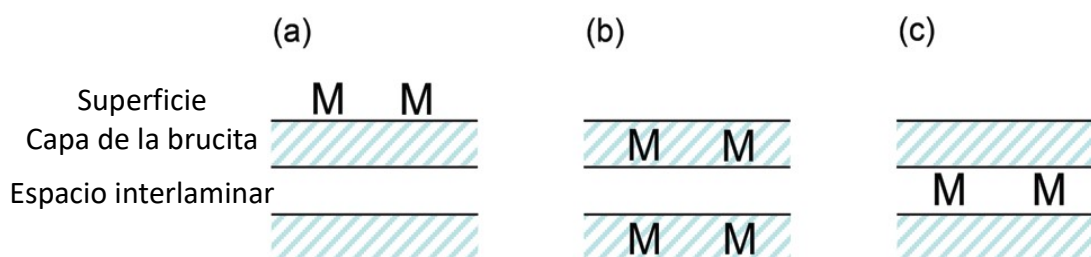


Fig. 9. Inmovilización de especies metálicas (M) (a) en la superficie de la brucita (b) sobre las capas de la brucita, (c) en el espacio interlaminar de la hidrotalcita. (Esquema tomado de la referencia 48).

Los compuestos tipo hidrotalcita Cu-Mg-Al son un tipo de materiales en que el Mg^{2+} es parcialmente sustituido por iones Cu^{2+} .⁵³ Estos materiales calcinados a temperaturas alrededor de los 600°C presentan alta estabilidad y selectividad para algunas reacciones de oxidación.⁵⁴ Se pueden obtener también mediante irradiación de microondas, obteniendo mayores tamaños de partícula, mejor dispersión del metal y mayor actividad catalítica en algunas reacciones como la hidroxilación de fenol con H_2O_2 .⁵⁵

Mediante el tratamiento térmico de los materiales tipo hidrotalcita se forman óxidos mixtos metálicos. Las características de la fase obtenida dependen de la composición de la hidrotalcita precursora, la temperatura de calcinación y la atmósfera durante el calentamiento.⁵⁴ Al tratar estos óxidos mixtos en medios acuosos y soluciones de nitratos se ha observado que se recupera la estructura de los hidróxidos dobles laminares, esto es conocido como el efecto memoria que es característico de ciertas hidrotalcitas.⁵⁶

Los óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas han sido usados como antiácidos, adsorbentes y soportes catalíticos debido a que presentan propiedades como alta área específica, fases puras, superficie básica y estabilidad estructural. Los óxidos mixtos contienen sitios de baja basicidad debido a los grupos OH^- , sitios de basicidad media por los pares Mg-O y sitios de alta basicidad por los aniones O^{2-} ; la basicidad incrementa al disminuir el contenido de aluminio.⁴⁹

En el MgO puro, los sitios básicos fuertes consisten predominantemente de aniones O^{2-} . La densidad de sitios básicos en muestras con bajo contenido de aluminio ($x < 0.2$) es menor comparada con la fase MgO pura por la formación de fase AlOy en la superficie que cubre los pares Mg-O , lo que decrece la concentración de aniones O^{2-} . Al aumentar el contenido de aluminio ($0.2 < x < 0.5$) aumentan las interacciones de la fase Mg-Al formada al igual que los defectos para recuperar parcialmente la densidad de los sitios básicos. En muestras con alto contenido de aluminio ($x > 0.5$), aumenta la fase espinela MgAl_2O_4 disminuyendo aún más la fuerza básica.⁵⁴

La utilización de compuestos tipo hidrotalcita como precursores de óxidos mixtos es debido a que se obtiene una distribución homogénea de los cationes metálicos.⁵⁷ Los óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas se utilizan como catalizadores base en condensaciones aldólicas, alquilaciones, condensaciones Knoevenagel, isomerizaciones de dobles enlaces y en la deshidrogenación y

acoplamiento de alcoholes. Se encontró que la actividad de los óxidos mixtos depende en gran medida de la composición y temperatura de calcinación.¹¹

La actividad de las hidrotalcitas y óxidos mixtos derivados de éstas se estudiaron en otras reacciones orgánicas, por ejemplo en hidroxilaciones de compuestos fenólicos con H_2O_2 , en las cuales las hidrotalcitas y sus respectivos óxidos mixtos estaban dopados con Cu. Los resultados obtenidos mostraron que la actividad catalítica depende de la relación Cu/Al, de la temperatura de calcinación mediante la cual fueron obtenidos los óxidos mixtos, además de diversas condiciones de reacción tales como pH, disolvente y temperatura de reacción⁵⁸. Otra aplicación en donde se han estudiado las propiedades de los óxidos mixtos es en la reducción de grupos carbonilo.⁵⁹

4.3. Catalizadores metal-orgánicos HKUST-1

Las estructuras metal orgánicas (MOF, por sus siglas en inglés) son materiales cristalinos también conocidos como polímeros de coordinación microporosos (MCP, por sus siglas en inglés). Estos materiales están compuestos por dos unidades estructurales fundamentales: iones de metales de transición o pequeños clústers que contienen metales unidos por ligandos orgánicos como ácido di o tricarboxílico y especies hésped en los poros.

Las MOF se caracterizan por tener una estructura cristalina tridimensional con gran área específica y volumen de poro (Fig. 10). Los materiales metal-orgánico han sido utilizados en varias aplicaciones como en catálisis, almacenamiento de gas y separación por adsorción selectiva. Para mejorar las propiedades en aplicaciones específicas se pueden utilizar análogos isoestructurales, donde un

metal es reemplazado por otro. Los metales ligeros favorecen el aumento en el área específica y la actividad catalítica.⁶⁰⁻⁶²

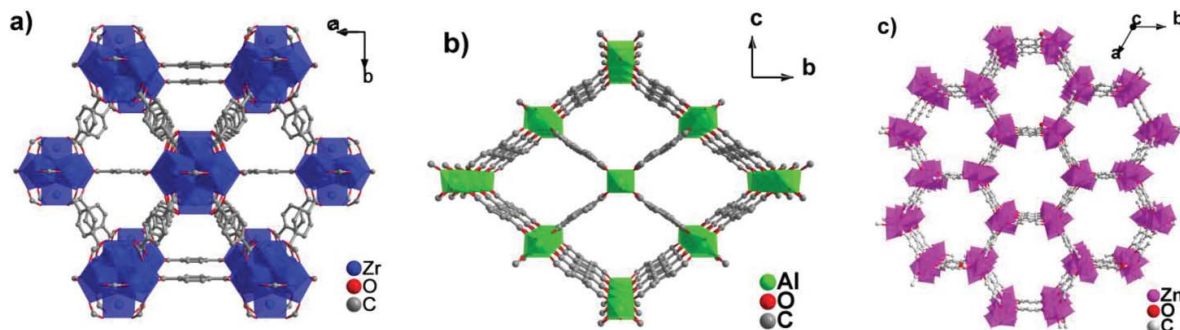


Fig. 10. Ejemplos de MOFs con diferentes formas de poros y canales: a) UiO-66, b) MIL-53, c) MOF-74. (Fig. tomada de la referencia 63).

A pesar de sus propiedades las MOFs tienen algunas limitaciones en catálisis heterogénea debido a que no son térmicamente estables. Las MOFs se han utilizado como catalizadores en reacciones de oxidación con oxígeno molecular o hidroperóxidos.⁶³

Uno de las MOF más investigado es el $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ (BTC = benceno 1,3,5-tricarboxilato) también conocido como HKUST-1 (The Hong Kong University of Science & Technology),⁶³ contiene nodos de cobre tipo rueda de paleta y 1,3,5 bencen-tricarboxilato como ligando (Fig. 11). Este material se caracteriza por tener sitios de Cu(II) accesibles a los solventes u otras moléculas a las cuales pueden coordinarse. El HKUST-1 es un material que neutro con o sin moléculas de agua coordinadas al cobre.^{13,60}

La síntesis convencional del HKUST-1 se puede hacer empleando un método solvotérmico a 180°C, pero con esta metodología se obtienen impurezas como

Cu_2O . Al realizar la síntesis a una temperatura menor entre $75\text{-}120^\circ\text{C}$ y mayores tiempos de síntesis (de 2 a 7 días), se obtiene una fase pura.^{64,65}

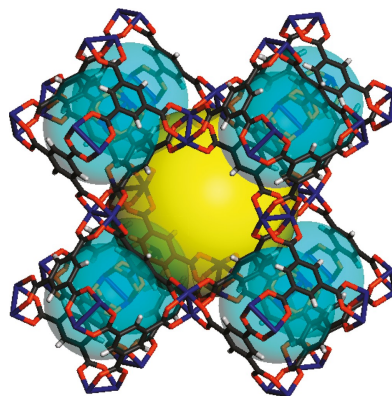


Fig. 11. Estructura tridimensional del HKUST-1, Cu (azul), C (negro), O (rojo), H (gris claro). Con esferas amarillas se muestran los poros grandes y con esferas azules se muestran los poros pequeños. (Fig. tomada de la referencia 65).

La activación de las MOFs, con vacío y temperatura, permite eliminar moléculas de solvente de los poros y es importante para la aplicación en adsorción de gases o mediciones termoanalíticas, estas mediciones permiten estimar la cantidad de solvente removido (Fig. 12).⁶⁶

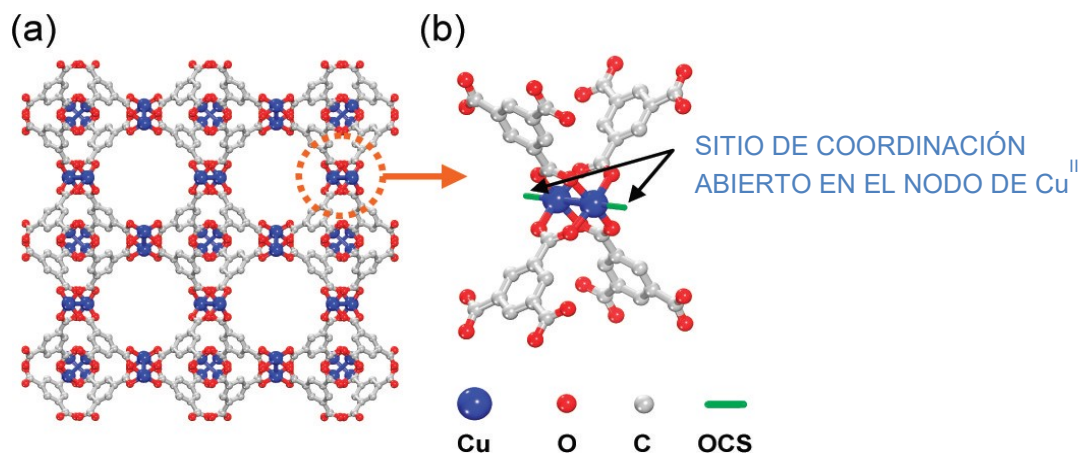


Fig. 12. Esquema de sitios activos de Cu en el HKUST-1. (Esquema tomada de la referencia 62).

Se ha observado que el HKUST-1 tiene la capacidad de reconstruirse estructuralmente mediante solventes como el etanol cuando ha sufrido una degradación relacionada con medios acuosos sin modificar su efectividad en sus diversas aplicaciones, este cambio es acompañado por una transición de color (Fig. 13).⁶⁷

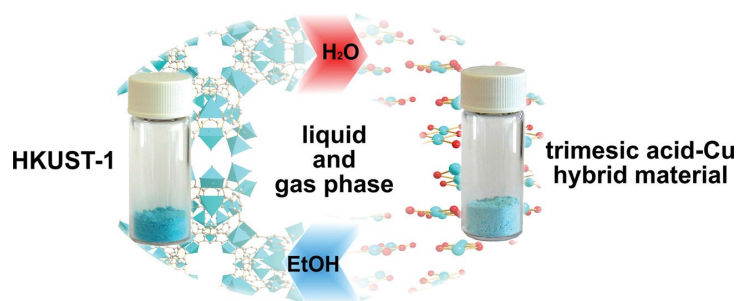


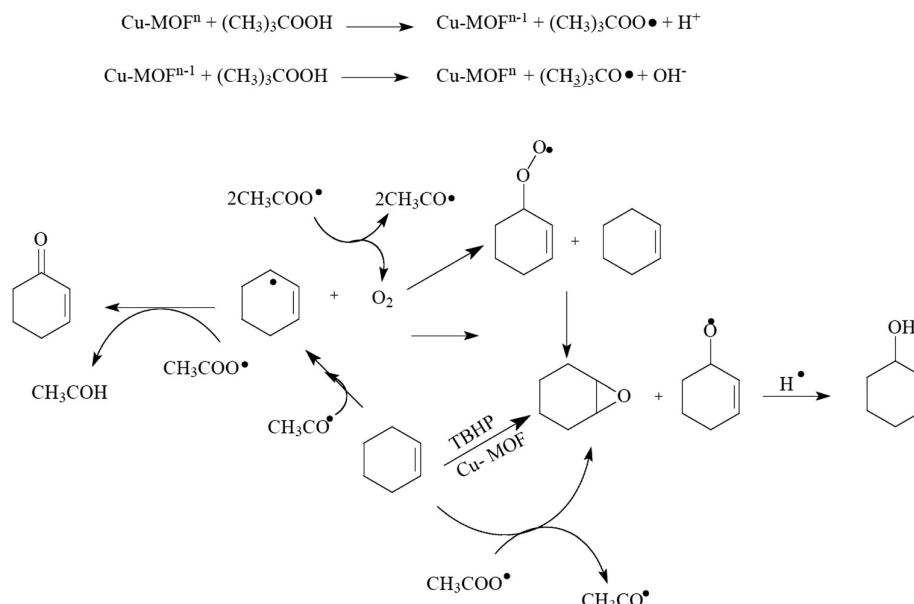
Fig. 13. Reconstrucción asistida por solvente, (derecha) material coordinado con agua, (izquierda) material original. (Fig. tomada de la referencia 66).

4.4 Las hidrotalcitas, óxidos mixtos y MOFs en reacciones de oxidación.

Los MOFs han sido utilizados en catálisis en diversos tipos de reacciones de oxidación, y presentan varias ventajas frente a la catálisis homogénea; siendo posible recuperarlos y reutilizarlos igual que otros catalizadores sólidos.⁶⁸

El material metal-orgánico de cobre HKUST-1 ha sido empleado como catalizador en reacciones de oxidación de dobles enlace, como el estireno y el ciclohexeno, utilizando como oxidante peróxido de terbutilo, obteniendo como productos principales los respectivos aldehídos, epóxidos, cetonas y alcoholes, con conversiones de 34-61% dependiendo del compuesto a oxidar. Los disolventes utilizados, dicloroetano, metanol y agua no presentan una diferencia considerable en conversión y selectividad. Cancino y colaboradores⁶⁸ proponen un mecanismo

de reacción (Esquema 1) en el que el hidropéroxido es activado por el Cu-MOF y forma radicales en la superficie externa del MOF y reacciona con el carbono alílico para formar cetonas y directamente en el enlace C=C para formar el epóxido y el alcohol.

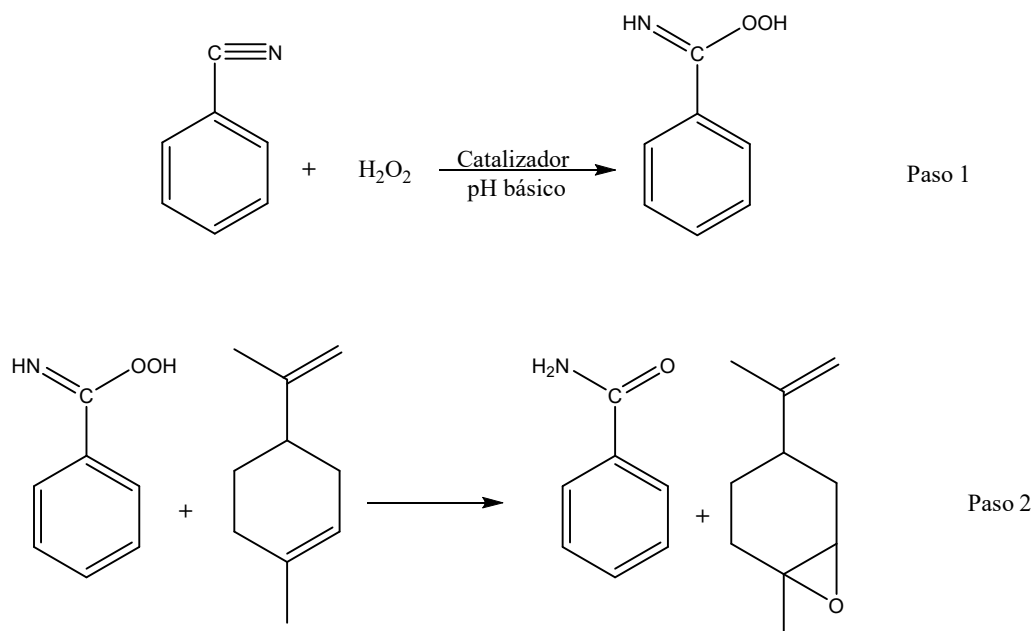


Esquema 1. Propuesta de mecanismo para reacción de oxidación del ciclohexeno, HKUST-1 como catalizador y TBHP. (Esquema tomado de la referencia 68).

La oxidación de alquenos también puede hacerse mediante el empleo de catalizadores básicos sólidos como las hidrotalcitas y estos representan una alternativa para reacciones de oxidación para obtener epóxidos.^{12,69} La síntesis de epóxidos α,β -insaturados es de interés debido a que estos pueden ser reactivos en síntesis orgánica. Generalmente, la epoxidación de enonas mediante catálisis homogénea se lleva a cabo con H_2O_2 y bases como NaOH y KOH en medio acuoso obteniendo baja selectividad. En este sentido, el empleo de catalizadores sólidos que puedan ser reutilizados representa una ventaja, siendo las hidrotalcitas una de las que presentan la mayor actividad. De manera particular, las hidrotalcitas de MgAl han sido utilizadas para la obtención de epóxidos α,β -insaturados utilizando bajas concentraciones de peróxido de hidrogeno como oxidante, agua como medio de reacción y bajas temperaturas. Se ha observado

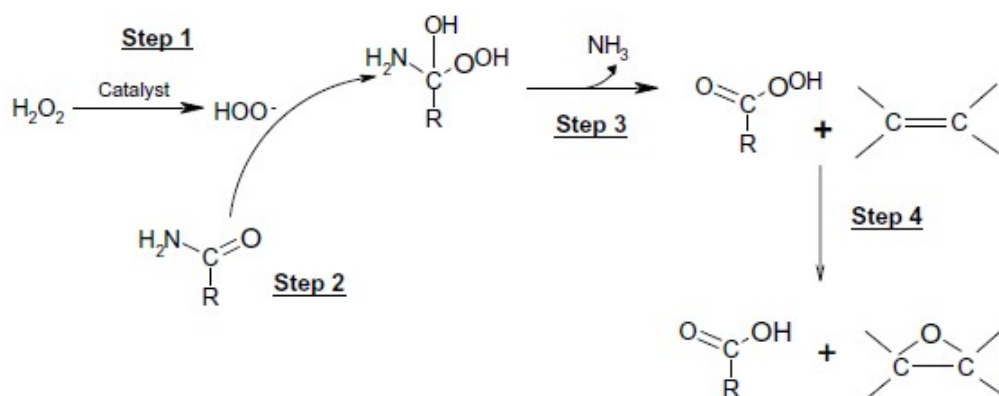
que las hidrotalcitas de MgAl son catalizadores sólidos muy efectivos además de la facilidad con la que se puede separar de la mezcla de reacción por medio de filtración. Como se mencionó anteriormente, se puede decir que la alta actividad de las hidrotalcitas se debe a su alta área específica y su gran hidrofiliidad.⁷⁰

Se ha observado que en la oxidación de algunos alquenos como el limoneno, empleando hidrotalcitas como catalizadores son indispensables nitrilos, como el benzonitrilo, para un avance de reacción aceptable, estos son considerados como promotores con metanol como disolvente; estas epoxidaciones de olefinas consisten en dos fases; la olefina y el nitrilo se encuentran en la fase orgánica, mientras que el peróxido de hidrógeno y la hidrotalcita en el agua. En el esquema 2 se muestra la epoxidación de alquenos usando la combinación de dos oxidantes que involucra los siguientes pasos; (i) la formación de un ácido peroxycarboximidico por la reacción del nitrilo con el peróxido de hidrogeno, en la cual la hidrotalcita actúa como base y (ii) la transferencia de oxígeno del ácido peroxycarboximidico a la olefina.^{71,72}



Esquema 2. Epoxidación de alquenos con H₂O₂ y nitrilos. (Esquema tomado de la referencia 71).

En el mecanismo propuesto para cuando se utiliza amidas como promotores, Esquema 3, es similar al anterior sólo que implica un paso más y el desprendimiento de amonio.⁷³



Esquema 3. Mecanismo de epoxidación de olefinas usando H_2O_2 , materiales tipo hidrotalcita y un compuesto amida. (Esquema tomado de la referencia 73).

Gran parte de las oxidaciones son catalizadas con metales preciosos, sin embargo presentan algunas desventajas debido a que tienden a sinterizarse, se envenenan fácilmente además de ser caros. Los óxidos mixtos conteniendo metales de transición, tales como Cu, Co, Zn, Fe, Ce, Ti y Zn, derivados de hidrotalcitas pueden ser buenos candidatos como catalizadores activos en diversas reacciones de oxidación. Los óxidos mixtos de cobre han presentado ventajas en estas reacciones variando el porcentaje de cobre.⁷³⁻⁷⁵

La importancia de utilizar sólidos básicos como las hidrotalcitas en reacciones de oxidación se debe a que presentan características útiles en la activación del sustrato o el oxidante, además de poder conducir a una estructura en diferentes formas y su carácter básico es una ventaja cuando se tiene sustratos con grupos funcionales sensibles a medios ácidos. Los catalizadores sólidos pueden ser los óxidos mixtos derivados de hidrotalcita dopados con Cu, Fe, Co. Estos han sido

estudiados en reacciones de oxidación presentando una buena quimio y regio selectividad comparada con catalizadores en fase homogénea.^{76,77}

La oxidación de alquenos puede llevarse a cabo sin y con ruptura del enlace sigma; cuando la oxidación es sin ruptura del enlace sigma los productos obtenidos son glicoles y epóxidos. En la oxidación con ruptura, los productos obtenidos dependen tanto de las condiciones de oxidación como de la estructura del alqueno. Si los carbonos del doble enlace del alqueno no tienen hidrógenos, el rompimiento por oxidación producirá dos cetonas y si los carbonos del doble enlace del alqueno tienen un hidrógeno los productos obtenidos serán aldehídos o ácidos carboxílicos.⁷⁸

La preparación de aldehídos por apertura oxidativa de alquenos es una reacción muy usada y en varias ocasiones, es difícil obtener buen rendimiento, debido a que los productos son susceptibles de sufrir otra oxidación en el medio de reacción; por lo que usualmente se obtienen los ácidos carboxílicos correspondientes como producto mayoritario, esto es debido a que la reacción se lleva por medio de radicales. Las reacciones donde se utilizan catalizadores tipo hidrotalcita han conseguido obtener aldehídos como producto principal.⁶⁶

Las diversas aplicaciones de la vainillina en áreas alimenticias y farmacéuticas, la baja cantidad obtenida de la vaina de la vainilla y debido a que las rutas de síntesis mediante catálisis enzimática duran alrededor de siete días hace importante el estudio de catalizadores sólidos, como los óxidos mixtos y MOFs, con cobre para la obtención de esta en un tiempo menor y a partir de materias primas naturales, en este caso de ácido ferúlico extraído del nejayote.

5. Hipótesis

Las reacciones de oxidación de dobles enlaces generalmente se llevan a cabo mediante oxidaciones en dos pasos. El primero de éstos implica una oxidación en la que se forma un epóxido. El segundo paso consiste en la apertura del epóxido, a partir de la cual, dependiendo de la sustitución de los carbonos del doble enlace, es posible obtener ácidos, aldehídos o cetonas.

Basándonos en que los óxidos mixtos y los catalizadores tipo MOF han presentado buenos rendimientos y selectividades en la obtención de epóxidos α,β insaturados, proponemos que con los catalizadores que se sintetizarán lograremos oxidar el doble enlace α,β insaturado del ácido ferúlico. De esta manera estaríamos proponiendo una metodología alterna para la obtención de vainillina en la cual los tiempos de reacción resulten más cortos.

6. Objetivos

6.1. Objetivo General

6.1.1. Estudiar óxidos mixtos de cobre y cobalto y MOF de cobre como catalizadores en la reacción de oxidación del ácido ferúlico para la obtención de vainillina.

6.2. Objetivos específicos

6.2.1. Obtener catalizadores sólidos adecuados para que sean evaluados en reacciones de oxidación del ácido ferúlico.

6.2.2. Encontrar las condiciones óptimas para la obtención de vainillina mediante catalizadores sólidos obtenidos y el MOF preparado y comercial.

6.2.3. Obtener ácido ferúlico de un material de desecho, nejayote.

6.2.4. Estudiar las condiciones de reacción óptimas para la obtención de vainillina con el ácido ferúlico extraído de nejayote.

7. Metodología

El ácido ferúlico para el estudio de las condiciones óptimas de reacción proviene de Aldrich así como los disolventes, etanol, acetato de etilo, hexano, diclorometano.

Las hidrotalcitas se calcinaron, calentando desde temperatura ambiente con una rampa de 2°C/min hasta 550°C durante 6 horas con flujo constante de aire a 1 mL/min. en una mufla tubular marca Thermolyne 21100.

Los difractogramas se obtuvieron mediante el difractómetro de rayos-X Philips X Pert Pro, y con una radiación de Cu K- α (45kV, 40mA), $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, intervalo de 2θ de 4-80°, con un tamaño de paso de 0.02 (2θ) y un tiempo de barrido de 0.4s. Los compuestos se identificaron mediante archivos JCPDS.

La determinación del área específica de los materiales obtenidos se realizó mediante adsorción-desorción de nitrógeno, para el cual se utilizó el equipo Micromeritics ASAP 2020, degasificando a -196°C y por el método BET.

Los espectros de infrarrojo se realizaron con un equipo Varian 640 IR FT-IR Spectrometer, a temperatura ambiente en un rango de 4000-400 cm^{-1} , 10 barridos, con la técnica de Reflectancia Total Atenuada (ATR, por sus siglas en inglés). La técnica ATR es un tipo de espectroscopía que se basa en el comportamiento del haz de luz infrarroja en un prisma con índice de refracción alto cuando el ángulo del haz incidente es mayor que el ángulo crítico. Esto produce una onda a la superficie reflectante (una superficie que es transparente al infrarrojo como el bromuro de talio) o donde la muestra esta soportada. La distorsión de la onda por la muestra se mide, produciendo un espectro que es sujeto a transformada de Fourier. Esta espectroscopia está basada en la absorción en la región media del infrarrojo, esto es, un fotón de radiación infrarroja de frecuencia ν se absorbe y la

molécula se promueve a un nivel de mayor energía. Para que este proceso ocurra la energía del fotón debe coincidir con la separación de los estados vibracionales. La tecnología del ATR puede ser usada para medir un cristal o líquido sin la interferencia de un medio.⁷⁹

Los análisis por cromatografía de gases se realizaron en el cromatógrafo de gases Perkin Elmer y una columna Innowax -HP de 30m de longitud, 0.25mm de DI, con una fase estacionaria de etilenglicol. La detección se lleva a cabo usando un detector FID a 250°C. El método utilizado fue el siguiente: Temperatura de inicio, $T_1=50^{\circ}\text{C}$ durante $t_1=5$ minutos, con una rampa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ se llega a la $T_2=260^{\circ}\text{C}$ durante $t_2=20$ minutos. Tiempo total de corrida= 46 minutos. Los gases utilizados fueron grado cromatografía: Hidrógeno, nitrógeno y aire, todos de Infra.

Para la identificación de los productos obtenidos se utilizó el equipo de Resonancia Magnética Nuclear de líquidos Bruker 400MHz de la UAM-Azcapotzalco y el Bruker 270MHz y el JEOL 500MHz del departamento de Química del Cinvestav. Las muestras se disolvieron en CDCl_3 o DMSO-d_6 , a temperatura ambiente.

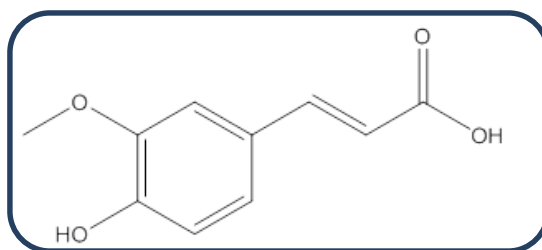
7.1. Extracción del ácido ferúlico de biomasa.

Se filtraron 1.8 L de nejayote para eliminar sólidos, se midió el pH inicial, se calentó a 50°C y se acidificó con la lenta adición de 17 mL de HCl concentrado en agitación vigorosa hasta alcanzar un pH de 3, se mantuvo bajo estas condiciones durante 5 horas. Se adicionaron 18 g de carbón activado a una temperatura de $45-50^{\circ}\text{C}$, se mantuvo así durante 6 horas. Se filtró para recuperar el carbón activado y se lavó con una solución ácida. Éste se secó a temperatura ambiente. El ácido ferúlico se extrajo del carbón activado con acetato de etilo y etanol a una

temperatura de 50°C. Se filtró por Na₂SO₄ y los disolventes se eliminaron mediante vacío obteniendo un sólido ámbar.³

El extracto obtenido se purificó mediante columna cromatográfica de sílice gel eluyendo con hexano:acetato de etilo 8:2, obteniendo 0.380g de un sólido crema correspondiente al ácido ferúlico. Se cristalizó por evaporación lenta de la mezcla hexano-acetato de etilo.

7.2. Caracterización del ácido ferúlico extraído de nejayote.



RMN ¹H (400MHz, DMSO-d₆); δ= 7.47 ppm (d, 1H, HC=CH), 7.03 ppm (d, 1H, H aromático), 6.74 ppm (d, 1H, H aromático), 6.31 ppm (d, 1H, HC=CH), 3.78 ppm (s, 3H, CH₃O), 3.41 ppm (sa, 1H, OH ácido)

RMN ¹³C (400MHz, DMSO-d₆); δ= 168.5, 149.5, 148.4, 145.0, 126.2, 123.3, 116.1, 116.0, 111.5, 56.1.

Cromatografía de gases: Tiempo de retención= 19. 3 minutos.

Punto de fusión: 168-169°C (bibliográfico: 168-170°C).

7.3. Síntesis de Óxidos Mixtos.

Las hidrotalcitas Cu/Mg/Al se sintetizaron por el método de coprecipitación a pH constante a partir de disoluciones acuosas, una ácida y una básica. La solución ácida de (Cu(NO₃)₂·3H₂O), (Mg(NO₃)₂·6H₂O) y (Al(NO₃)₃·9H₂O) y la básica de NaOH y Na₂CO₃. Las cantidades de cada uno de los compuestos se ajustaron

para obtener unas relaciones molares Cu:Mg:Al de 1:3:1 (HT-CuMgAl 10%Cu), 4:4:1 (HT-CuMgAl 25%Cu), 1:3:1 para la HT-CoMgAl 10%Cu de 10% de cobalto y para la hidrotalcita con 50% Cu, HT-CuAl 50%Cu se ajustó para obtener una relación molar Cu:Al=4. Las soluciones se mezclan simultáneamente ajustando el flujo para mantener un pH de 9, a temperatura y presión ambiente con agitación mecánica para obtener una mezcla homogénea. El gel resultante se seca durante 24 horas a 60°C, el cual es el tiempo de envejecimiento. El sólido obtenido se filtra y se lava con agua destilada hasta que el pH del agua de lavado es de 7. El sólido se secó a 60°C durante 12 horas.¹³

Los óxidos mixtos se obtuvieron por calcinación a 550°C con flujo de aire de 1mL/min, durante 6 horas.¹³ Las hidrotalcitas y los óxidos mixtos se caracterizaron por Difracción de Rayos X de sólidos y adsorción-desorción de Nitrógeno.

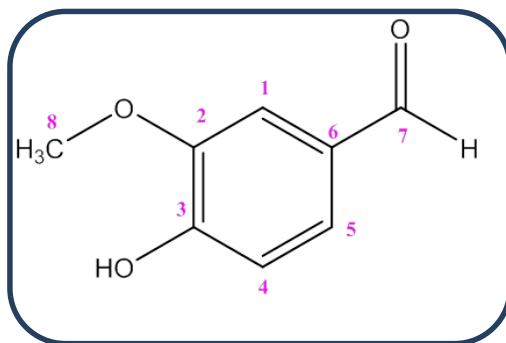
7.4. Evaluación catalítica.

En un matraz redondo con salida lateral con un refrigerante y conectado a vacío se coloca el catalizador, se calienta a 100°C y se abre el vacío, se mantiene durante una hora, al término del tiempo se enfría hasta temperatura ambiente, se retira el vacío y se adicionan los reactivos en el orden siguiente.

A una suspensión de 5 mg, (5% en peso) de catalizador activado, 0.5 mL de peróxido de hidrógeno y 0.025 mL de acetonitrilo en etanol, se adicionó 50 mg ácido ferúlico en etanol, la mezcla de reacción se mantuvo en reflujo durante 3 horas, haciendo un seguimiento por cromatografía de placa fina. Al terminar el tiempo la mezcla se enfrió y se filtró para recuperar al catalizador, se lavó con solución saturada de NH_4Cl , después con agua, se adiciona Na_2SO_4 anhidro para eliminar el agua residual, se filtró y se concentró a vacío. Obteniéndose una laca color ámbar.

El crudo de la reacción se purificó con una columna cromatografica empacada de sílica gel, eluyendo con hexano y mezclas de hexano-acetato de etilo, con la fase 95:5 hexano-acetato de etilo se obtuvo la vainillina como un sólido blanco.

7.5. Caracterización de la vainillina.



RMN ¹H (400MHz, CDCl₃): δ= 9.82 ppm (s, 1H, H-aldehído), 7.51ppm (d, 1H, H aromático), 7.50ppm (s, 1H, H aromático), 7.00 ppm (d, 1H, H aromático), 6.38ppm (sa, 1H, OH), 3.99ppm (s, 3H, OCH₃).

RMN ¹³C (400MHz, CDCl₃): δ= 191.1, 151.9, 149.0, 128, 113, 110, 56.1.

Cromatografía de gases: tiempo de retención 23.3 minutos

8. Resultados y Discusión

8.1. Caracterización de Hidrotalcitas.

8.1.1. Difracción de rayos X.

Las hidrotalcitas se prepararon tal como se indica en la metodología, por el método de coprecipitación a pH controlado. Para la hidrotalcita de Co/Mg/Al se utilizó la misma metodología que para las hidrotalcitas de cobre, pero utilizando $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ como sal precursora. (Tabla 1).

A continuación se muestran los resultados de caracterización de difracción de Rayos X de las muestras sintetizadas en el grupo del Dr. Eduardo Palomares.

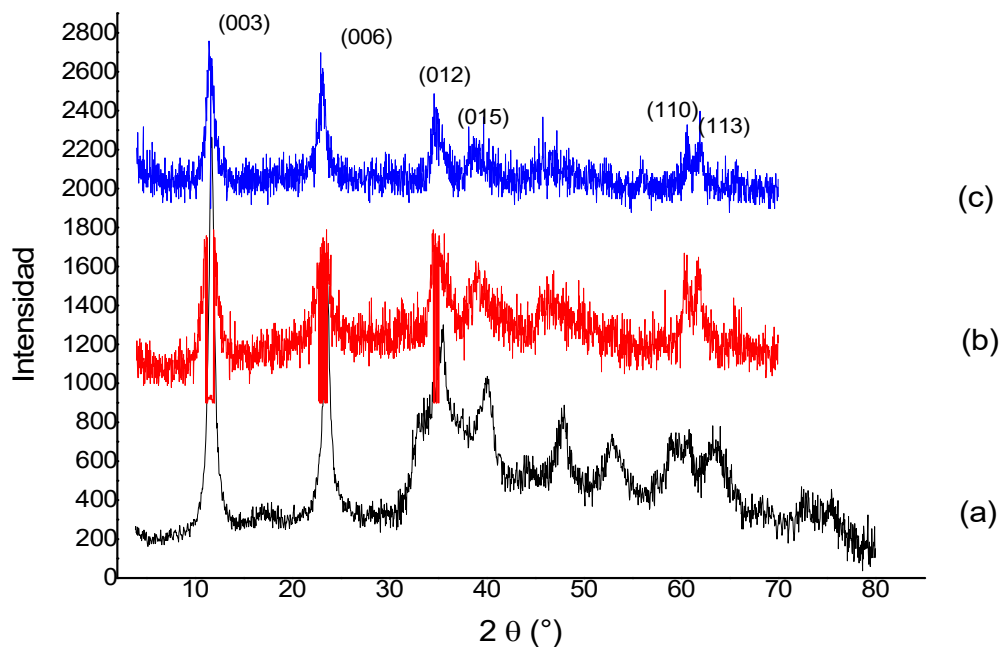


Fig.14. Difractograma de la hidrotalcita a) HT-CuAl 50%Cu, b) HT-CuMgAl 25%Cu y c) HT-CuMgAl 10%Cu.

En la Fig. 14 se presentan los difractogramas para las hidrotalcitas HT-CuMgAl 10%Cu, HT-CuMgAl 25%Cu y HT-CuAl 50%Cu, con 10, 25 y 50% en peso de cobre respectivamente, en donde se pueden observar las reflexiones características de materiales tipo hidrotalcita en $2\theta = 12, 23, 34$ y 39° .^{80,81}

Considerando que los materiales tipo hidrotalcita presentan empaquetamiento hexagonal se puede utilizar la reflexión (003), para calcular la distancia interlaminar, d , del sólido carbonatado y estimar el grado de ordenamiento empleando la ley de Bragg: $\lambda = 2d \sin \theta$. Para los parámetros de red $a = 2d(110)$ y $c = 3d(003)$, donde a , corresponde a la distancia catión-catión y c al espesor laminar. Los parámetros de celda muestran que en las hidrotalcitas HT-CuMgAl 10%Cu y HT-CuMgAl 25%Cu obtenidas, el parámetro a es de 3.04 Å, mientras que el correspondiente a la hidrotalcita HT-CuAl 50%Cu este parámetro a aumenta a 3.12 Å, la distancia interlaminar, d , para la hidrotalcita HT-CuAl 50%Cu es de 7.55 Å y aumenta a 7.65 Å para la hidrotalcita HT-CuMgAl 10%Cu (Tabla 1). La variación en los parámetros puede ser atribuida a las diferentes relaciones de M^{2+}/M^{3+} de las hidrotalcitas obtenidas, ya que al aumentar la carga positiva provoca mayor repulsión entre las láminas del material. En los difractogramas de la Fig. 14, podemos observar que la reflexión para el plano (003) de la hidrotalcita HT-CuAl 50%Cu es la más alta y estrecha por lo que se le puede atribuir mayor ordenamiento.⁸²

En cuanto al difractograma de HT-CoMgAl (Fig.15) se puede observar que hay dos reflexiones más intensas en 13° y 27° asignadas para los planos (003) y (006) respectivamente, los cuales se presentan en hidrotalcitas Mg-Al- CO_3 ; que corroboraría el arreglo laminar.⁸³ La distancia interlaminar determinada para esta hidrotalcita de cobalto es de 6.42 Å, (Tabla 1).

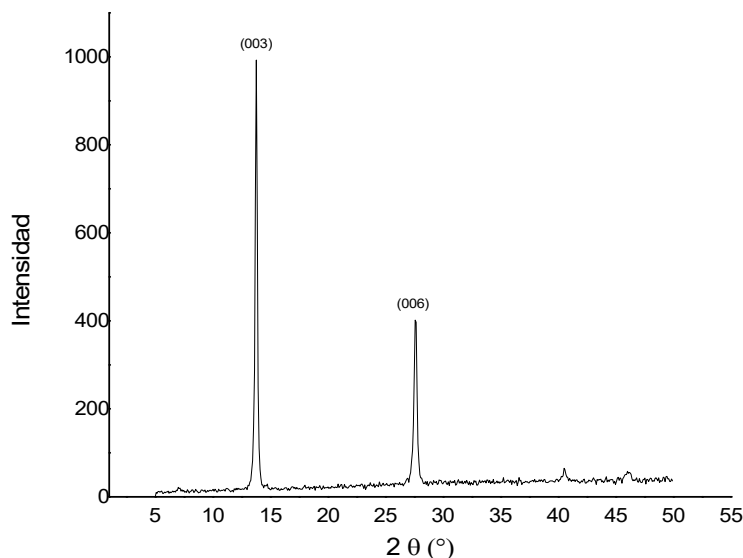


Fig.15. DRX de la hidrotalcita de HT-CoMgAl

8.1.2. Adsorción-desorción de nitrógeno.

Mediante el estudio de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K (-196°C) para la hidrotalcita HT-CuMgAl 10%Cu y HT-CuAl 50%Cu, se observa isothermas tipo II con una histéresis H3, a bajas presiones se ve ligeramente cóncava con respecto al eje de la presión relativa (P/P_0), seguida de una sección cuasi lineal que indicaría que se ha completado la formación de la monocapa e inicia la formación de las multicapas y a partir de valores de presión relativa alrededor de 0.8 se vuelve convexa lo que indicaría que se lleva a cabo la condensación (Fig.16). Este tipo de isoterma es característico para sólidos no porosos o de adsorbentes macroporoso. El tipo de histéresis, H3 indica la presencia de aglomerados de partículas tipo placa paralelas.^{73,84,85}

En cuanto a la hidrotalcita con HT-CuMgAl 25%Cu se observa la isoterma IV con una histéresis H5. En la isoterma se puede observar que a bajas presiones se comporta de manera similar a la isoterma tipo II, con la diferencia de que al pasar

0.9 de presión relativa tiende a ser cóncava nuevamente lo que corresponde a la meseta de saturación final que es de longitud variable y en muchos casos presentarse sólo como un punto de inflexión; este tipo de isoterma es característico de sólidos mesoporosos. El lazo de histéresis H5 es poco común, y es asociado a estructuras porosas que contienen ambos, mesoporos, abiertos y parcialmente bloqueados.^{84,85}

En la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno correspondiente a la hidrotalcita HT-CoMgAl, se observa una isoterma tipo II con una histéresis H3, característica para materiales no porosos o adsorbentes macroporosos y el lazo de histéresis para aglomerados de partículas tipo placas paralelas.^{84,85} El área específica para esta hidrotalcita es de $21.5 \text{ m}^2/\text{g}$.

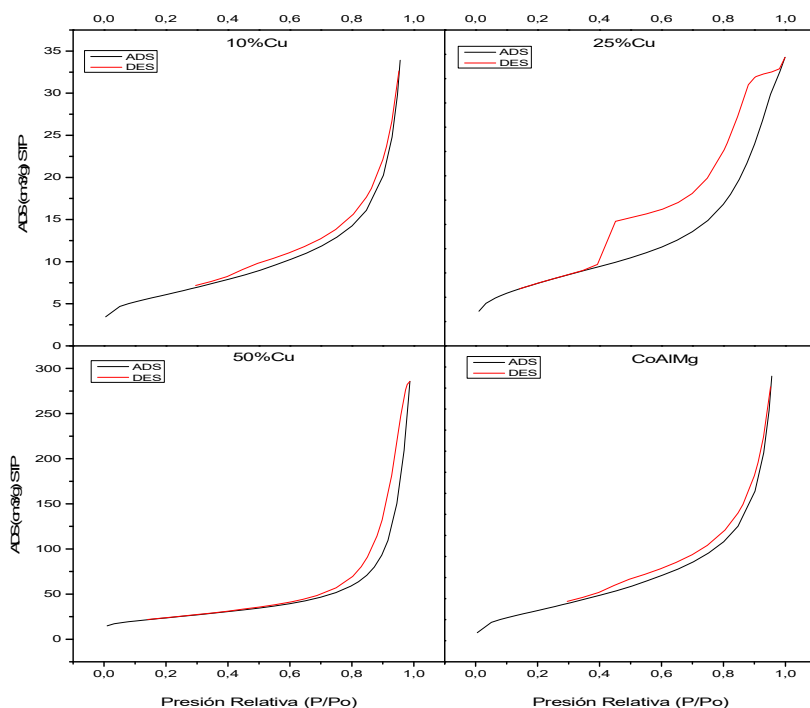


Fig.16. Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno de la hidrotalcita HT-CuMgAl 10%Cu, HT-CuMgAl 25%Cu, HT-CuAl 50%Cu y HT-CoMgAl

El área específica obtenida para las hidrotalcitas HT-CuMgAl 10%Cu, HT-CuMgAl 25%Cu de 10% y 25% de cobre es similar de 165 m²/g y 170 m²/g mientras que para la hidrotalcita con 50 % de cobre es menor, 84.8 m²/g, (Tabla 1).

Tabla 1. Características topológicas y estructurales de las hidrotalcitas de cobre y cobalto a las diferentes relaciones molares estudiadas.

	Relación molar Cu/Mg/Al	a _{s,BET} [m ² g ⁻¹]	d(003) [Å]	a(110) [Å]	c(003) [Å]
HT-CuMgAl 10%Cu	1:3:1	165	7.65	3.04	22.95
HT-CuMgAl 25%Cu	4:4:1	170	7.64	3.04	22.93
HT-CuAl 50%Cu	4	84.8	7.55	3.12	22.65
HT-CoMgAl	1:3:1	21.5	6.42	--	19.28

[a_{s,BET}, Área Específica determinada por adsorción-desorción de N₂ y el método BET]

8.1.3. Infrarrojo.

En la Fig. 17 se presentan los espectros de infrarrojo de las hidrotalcitas y se puede apreciar que los espectros son similares. La banda ancha en 3300-3450 cm⁻¹ que corresponde a la vibración de elongación de los hidroxilos de la estructura, se observa más intensa en las hidrotalcitas HT-CuMgAl 50% Cu y la HT-CoMgAl. En la región de 1630 cm⁻¹ se observa una banda para la hidrotalcita HT-CuMgAl 25%Cu asignada para agua interlaminar que deforma la estructura laminar. En el intervalo de 1350-1400 cm⁻¹ se puede observar para todas las muestras una banda para los carbonatos (CO₃²⁻) que producen un desorden interlaminar debido a la poca simetría de este anión. El intervalo de 620-850 cm⁻¹ se asigna a las vibraciones metal-oxígeno, y se observan intensas en las muestras de HT-CoMgAl y para la hidrotalcita HT-CuMgAl 25%Cu.⁸⁶

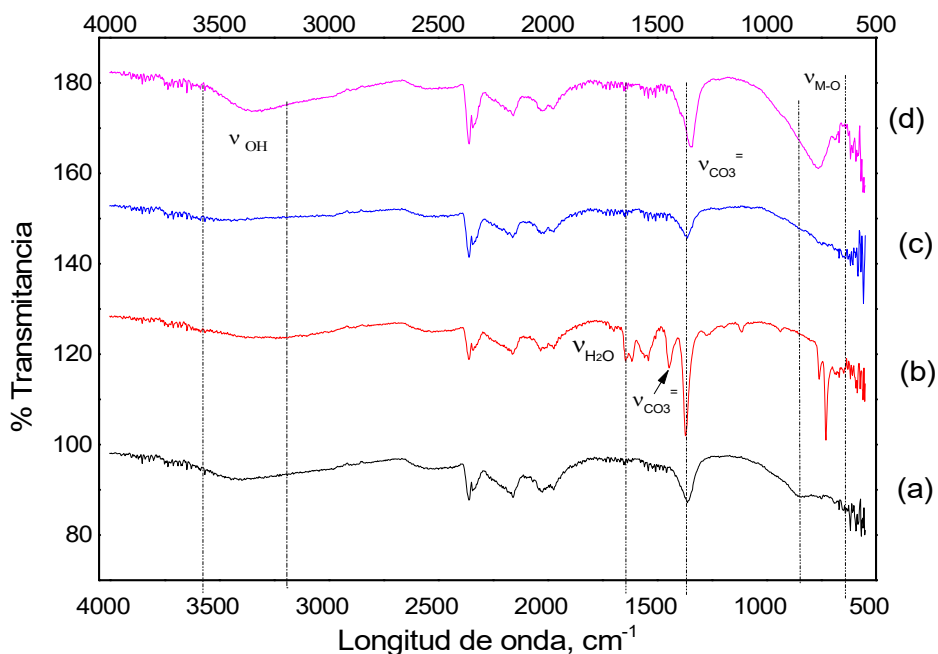


Fig. 17. Espectros de IR de la hidrotalcita a) HT-CuAl 50%Cu, (b) HT-CuMgAl 25%Cu, (c) HT-CuMgAl 10%Cu y (d) HT-CoMgAl 10%Co,

8.2. Caracterización de óxidos mixtos.

8.2.1. Difracción de rayos X.

Las hidrotalcitas con diferente porcentaje en peso de cobre y la de cobalto se sometieron a un proceso de calcinación a una temperatura de 550°C con flujo de aire durante 6 horas para así obtener los óxidos mixtos correspondientes.

Para la muestra del óxido mixto con 10% de Cobre en peso, OM-CuMgAl 10%Cu y 25% de , OM-CuMgAl 25%Cu (Fig. 18), presentan reflexiones anchas en 36°, 43° y 63°, patrón característico para la fase periclase MgO (JCPDS-ICDD 4-0829).⁸⁷ En el difractograma del óxido mixto OM-CuAl 50%Cu con 50% en peso de cobre

se identifican dos reflexiones agudas en 36° , 49° atribuidas a la formación de la fase espinela, CuAl_2O_4 y CuO (Tenorita). Para esta muestra se aprecia el patrón para la fase espinela, 31° , 36° , 45° (pequeña), 55° , 59° , 66° correspondientes a los planos $[220]$, $[311]$, $[400]$, $[422]$, $[511]$ y $[440]$, respectivamente. Y las reflexiones para la fase tenorita que se observan en 39° , 49° , 62° y 78° .^{86,57}

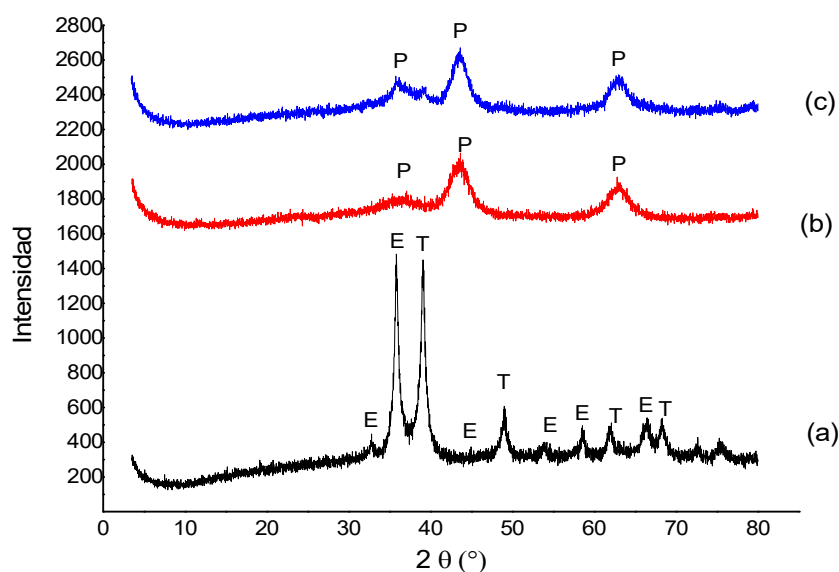


Fig. 18. Difractogramas de los óxidos mixtos de cobre obtenidos. (a) OM-CuAl 50% Cu, (b) OM-CuMgAl 25% Cu, (c) OM-CuMgAl 10% Cu. P (Periclase MgO), E (Espinela). T (CuO)

En la Fig. 19 se muestra el difractograma del óxido mixto de cobalto (OM-CoMgAl) obtenido en el que se puede observar reflexiones en 32° , 36° , 49° , 55° , 58° , 66° , 73° y 77° características para la fase espinela CoAl_2O_4 , las primera correspondientes a los planos $[220]$, $[311]$, $[400]$, $[422]$, $[511]$ y $[440]$. Las reflexiones en 39° y en 58° se asignan para el óxido de cobalto CoO correspondiente a los planos $[200]$ y $[220]$, respectivamente.⁸⁸

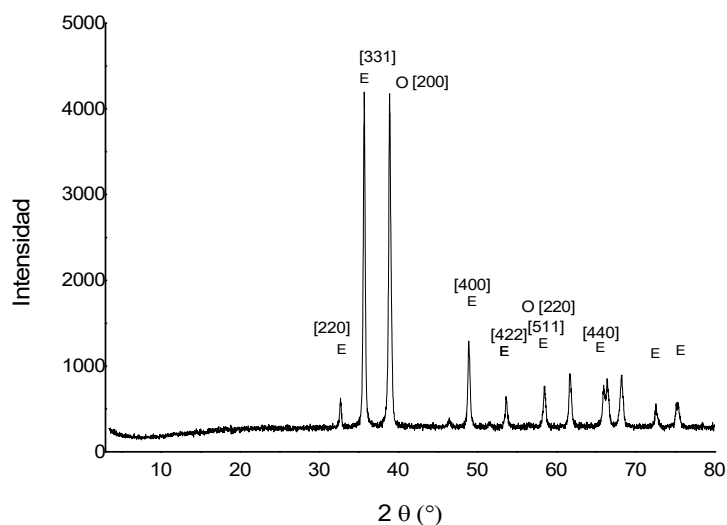


Fig. 19. Difractograma del óxido mixto OM-CoMgAl. E (espinela), O (CoO)

8.2.2. Adsorción-desorción de nitrógeno.

Los óxidos mixtos obtenidos se caracterizaron mediante adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K (-196°C), mediante este análisis de los óxidos mixtos OM-CuMgAl10%Cu y OM-CuMgAl 25%Cu (Fig. 20), se puede observar que presentan isotermas tipo IV con histéresis H5, en la isoterma se puede observar que a bajas presiones presenta un comportamiento similar a la isoterma tipo II, cóncava con respecto al eje de presión relativa seguida de una sección cuasilineal lo que indica la monocapa completa, se vuelve convexa con respecto al eje de presión y al final presenta un punto de inflexión correspondiente a la saturación final. Este tipo de isoterma IV es característico para sólidos mesoporosos. El lazo de histéresis H5 es distintivo para ciertas estructuras porosas que contienen mesoporos abiertos o parcialmente bloqueados.^{84,85}

Para el óxido mixto OM-CuAl 50%Cu se observa una isoterma tipo III, cóncava con respecto al eje de la presión relativa (P/Po) en todo el rango de presión, en este tipo de isoterma no se puede observar el punto en el que se forma la

monocapa, lo que indicaría que las interacciones del adsorbente y el adsorbato son débiles.^{84,85}

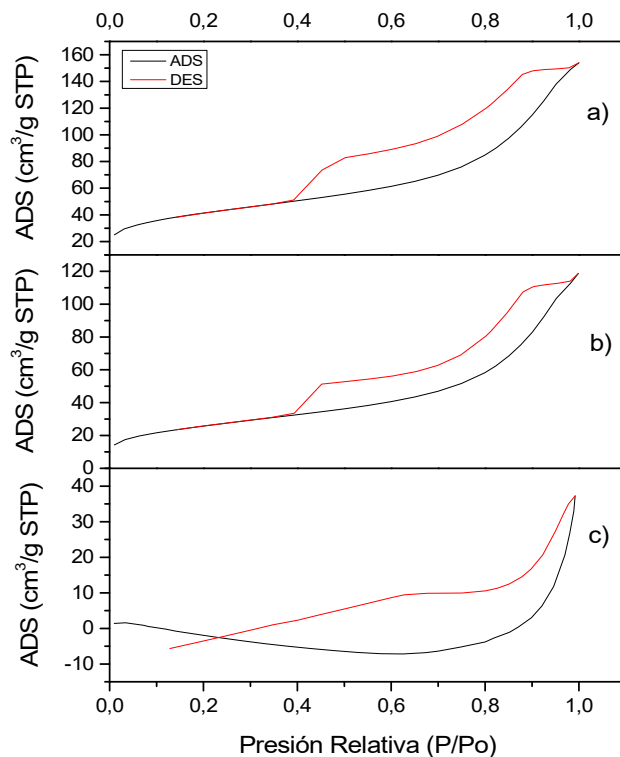


Fig.20. Isotherma para el óxido mixto a) Om-CuMgAl 10%Cu, b) OM-CuMgAl 25% y c) OM-CuAl 50%Cu

En la Tabla 2 se presentan los datos obtenidos del estudio de adsorción-desorción de nitrógeno para los óxidos mixtos obtenidos. El área específica obtenida para los óxidos mixtos de OM-CuMgAl 10%Cu y OM-CuMgAl 25%Cu es de 168 m²/g y 86 m²/g, con tamaño de poro de 61.98 Å y 74.43 Å; 0.269 m³/g y 0.519 m³/g de volumen de poro respectivamente. Para el óxido mixto OM-CuAl-50%Cu se obtuvo 92 m²/g de área específica.

Tabla 2. Datos de adsorción-desorción de nitrógeno para óxidos mixtos obtenidos.

Muestra	Área específica BET [m ² /g]	Volumen de poro [m ³ /g]
OM-CuMgAl 10%Cu	168	0.269
OM-CuMgAl 25%Cu	86	0.519
OM-CuAl 50%Cu	92	0.228
OM-CoAl	169	0.591

8.3. Caracterización del HKUST-1.

8.3.1. Difracción de rayos X.

El catalizador metal orgánico (MOF) HKUST-1 sintetizado por el Dr. Manuel Sánchez Sánchez⁵⁸ se caracterizó por difracción de rayos-X y espectrometría de Infrarrojo. En la Fig. 21 se muestra la comparación del catalizador HKUST-1 sintetizado y uno obtenido de Aldrich, en donde se puede observar que presenta la misma estructura.

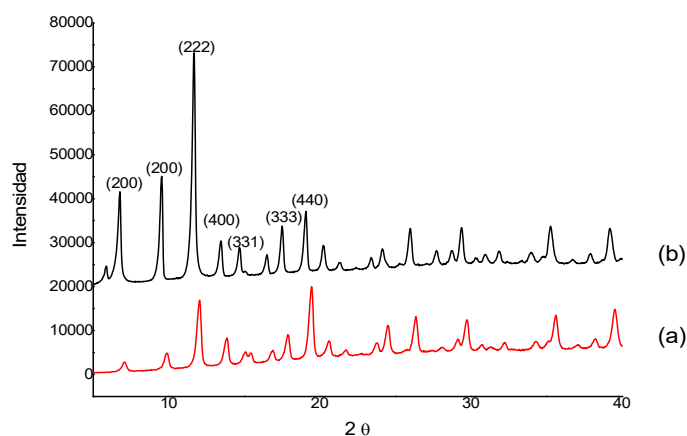


Fig.21. Difracción de Rayos X del MOF HKUST-1 sintetizado (a) comparado con el obtenido de aldrich (b).

8.3.2. Infrarrojo.

En el espectro de infrarrojo del HKUST-1 a 25°C (Fig.22) se puede observar una banda ancha en 3347 cm^{-1} que nos confirma la presencia de agua no coordinada y en 3640 cm^{-1} se puede observar una pequeña banda asignada al agua coordinada al metal, la cual al ser removida permite la interacción del metal con otras moléculas. En 1630 cm^{-1} se asigna a la vibración del carbonilo (C=O) del ácido vengén tri-carboxílico desprotonado. En el intervalo de $1440\text{--}1560\text{ cm}^{-1}$ se observan bandas de la vibración asimétrica de grupos carboxilato (RCOO^-) y en 1370 cm^{-1} una banda asignada a la vibración simétrica de los grupos carboxilato.⁸⁹

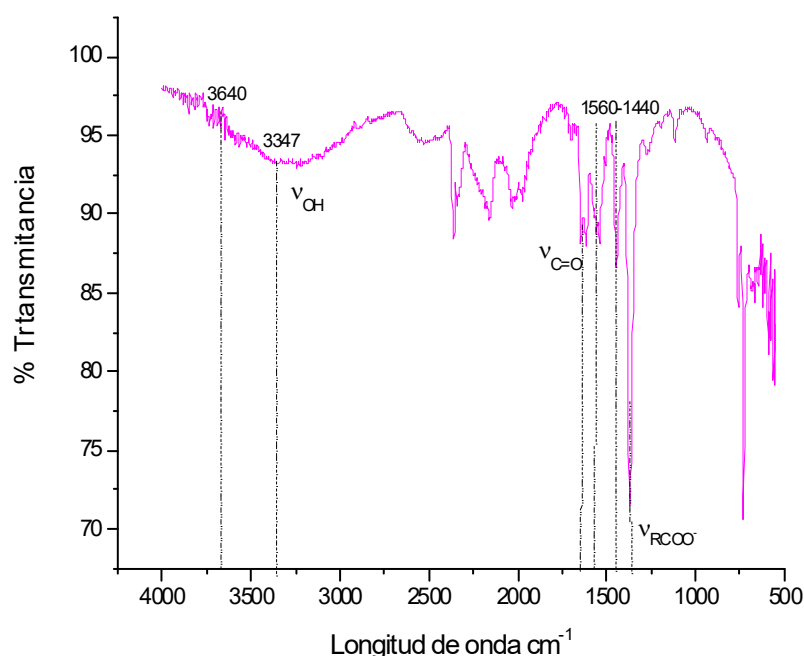
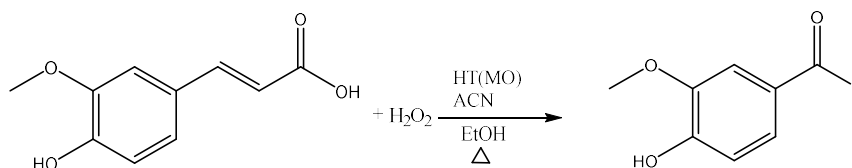


Fig.22. Espectro de IR del MOF HKUST-1

8.4. Evaluación catalítica

Para la evaluación catalítica en la reacción de oxidación del ácido ferúlico mediante catálisis heterogénea se emplearon óxidos mixtos de cobre y de cobalto, obtenidos a partir de hidrotalcitas y un catalizador metal-orgánico de cobre, el HKRUST-1 (Esquema 4).

Para encontrar las condiciones óptimas de reacción de oxidación se utilizó el ácido ferúlico comercial de Aldrich para después aplicarlas en el extraído de nejayote.



Esquema 4. Reacción de oxidación de ácido ferúlico a vainillina.

Inicialmente se realizó una reacción de blanco, esto es sin catalizador, en la cual después de un tiempo de reacción de cuatro horas no se observó cambio alguno mediante cromatografía de placa fina; en cromatografía de gases se observó como pico principal el de 19.9 minutos el cual corresponde al tiempo de retención (t_R) del ácido ferúlico, comparado con el tiempo de retención del obtenido de Aldrich, Figura A3 (Anexo), que no ha reaccionado.

Por lo anterior se decidió buscar las condiciones más adecuadas para obtener vainillina mediante la catálisis heterogénea utilizando como catalizadores óxidos mixtos con diferentes porcentajes de cobre, de cobalto y el MOF HKUST-1.

8.4.1. Evaluación catalítica utilizando óxidos mixtos de cobre como catalizador.

Con la finalidad activar el óxido mixto OM-CuMgAl 10%Cu, se calentó a 90°C en una estufa durante una hora. La reacción se llevó a cabo tal como se indica en la metodología, utilizando un 10% en peso de catalizador, etanol como disolvente, acetonitrilo (ACN) como promotor. La reacción en estas condiciones se realizó a varias temperaturas desde temperatura ambiente hasta 150°C. El seguimiento de las reacciones se realizó mediante cromatografía de placa fina cada 30 minutos y se observó que después de tres horas no había avance en las reacciones.

Se modificó la activación del óxido mixto OM-CuMgAl 10%Cu, se activó in situ, esto a 100°C y con vacío por una hora para observar si la forma de activarlo modifica el avance de la reacción. Al activar el óxido mixto OM-CuMgAl 10%Cu de esta manera se evaluó la reacción a diferentes temperaturas desde temperatura ambiente hasta 150°C, las reacciones fueron monitoreadas mediante cromatografía de placa fina, con lo que se observó la obtención de vainillina a una temperatura de 100°C en un tiempo de tres horas, sin llegar a consumirse completamente el ácido ferúlico, después de este tiempo no se observa un cambio significativo. Los resultados se corroboraron por cromatografía de gases, al observarse la señal a 22.9 minutos correspondiente a la vainillina, ya que presenta el mismo tiempo de retención (t_R) que la vainillina obtenida de aldrich, Figura A4 (Anexo), así como señales adicionales en tiempos de retención de $t_R=20.7$, $t_R=23.4$ y $t_R=25.2$ minutos, lo que nos indica la formación de productos secundarios que no se identificaron debido a que no se logró purificarlos.

En estas condiciones se realizó la evaluación catalítica con óxidos mixtos OM-CuMgAl 25%Cu y OM-CuAl 50%Cu, para buscar el porcentaje óptimo de cobre en el catalizador para la obtención de vainillina. Se observó mediante cromatografía de placa fina y de gases que después de tres horas no hay un cambio significativo

en el avance de reacción. En la Tabla 3 se presentan las conversiones a vainillina obtenidas, en la cual podemos observar el óxido mixto OM-CuAl 50%Cu es el catalizador con el que se obtiene una mayor conversión a vainillina, del 56% con respecto al ácido ferúlico.

Tabla 3. % Conversión obtenida evaluación catalítica con óxidos mixtos de cobre, acetonitrilo a 100°C durante tres horas de reacción.

Catalizador	Conversión a Vainillina ^a	Productos secundarios		
		t _R = 20.7 min	t _R = 23.4 min	t _R = 25.2 min
OM-CuMgAl 10%Cu	46	10	6	8
OM-CuMgAl 25%Cu	48	6	6	0
OM-CuMgAl 50%Cu	56	3	8	3

^aConversión en %, determinadas por Cromatografía de Gases, con respecto al ácido ferúlico

8.4.2. Efecto del promotor.

Siguiendo la misma metodología se realizaron estudios utilizando dimetilformamida (DMF) como promotor para estudiar si tienen un efecto en la reacción de oxidación.

En la tabla 4 podemos observar que con el óxido mixto OM-CuMgAl 10%Cu y DMF se aumenta la conversión a vainillina con respecto a la obtenida con acetonitrilo, de 46% a 70%, con el óxido mixto OM-CuMgAl 25%Cu no hay una variación significativa. Por último se observa que la conversión a vainillina disminuye de 56% a 40% con el óxido mixto OM-CuAl 50%Cu.

Tabla 4. Conversión obtenida al evaluar óxidos mixtos de cobre y, dimetilformamida a 100°C durante tres horas de reacción.

Catalizador	Conversión a Vainillina ^a	Productos secundarios		
		t _R = 20.7 min	t _R = 23.4 min	t _R = 25.2 min
OM-CuMgAl 10%Cu	70	----	10	3
OM-CuMgAl 25%Cu	50	--	---	---
OM-CuMgAl 50%Cu	40	---	----	----

[^aConversión en %, determinadas por Cromatografía de Gases, con respecto al ácido ferúlico]

En el mecanismo propuesto para reacciones de oxidación con H₂O₂ y catalizadores sólidos se plantea como primer paso la interacción del peróxido con la superficie del catalizador para formar el ión HOO⁻, el cual a su vez reacciona con el promotor, nitrilo o amida, para formar el ácido peróxicarboximidico, intermediario que transfiere oxígeno al alqueno.^{71,72,73} Por lo tanto el aumento de la basicidad en el óxido mixto OM-CuAl 50%Cu es debido a las especies O²⁻, las cuales tiene una mayor interacción con el protón ácido de la dimetilformamida, disminuyendo las interacciones del peróxido de hidrógeno con la superficie del material y con esto la formación del intermediario.

8.4.4. Óxido mixto de cobalto.

Se realizaron evaluaciones utilizando el 10% en peso del catalizador OM-CoMgAl, siguiendo la misma metodología propuesta. Se observa que la conversión a vainillina es de 30% al utilizar acetonitrilo como promotor y que al utilizar DMF se incrementa la conversión a vainillina a 50% (Tabla 5).

Al evaluar óxidos mixtos de cobre se observó mayor conversión a vainillina, del 70%, con el OM-CuMgAl 10%Cu y dimetilformamida como promotor, y del 56%, al evaluar el óxido mixto OM-CuAl 50%Cu y dimetilformamida. También se observó

que con el óxido mixto OM-CuMgAl 10%Cu se observa mayor conversión a los productos secundarios, alrededor de 10% de conversión. Mientras que el óxido mixto OM- CuMgAl 25%Cu presentó 50% de conversión a vainillina con dimetilformamida y no presenta productos secundarios (Tabla 5).

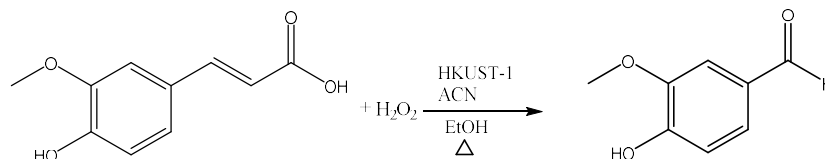
Tabla 5. Comparación de la conversión a vainillina obtenida de la evaluación catalítica con óxidos mixtos de cobre, óxidos mixtos de cobalto, acetonitrilo o dimetilformamida a 100°C durante tres horas de reacción.

Catalizador	Conversión a Vainillina ^a		Productos secundarios					
			t _R = 20.7 min		t _R = 23.4 min		t _R = 25.2 min	
	ACN	DMF	ACN	DMF	ACN	DMF	ACN	DMF
OM-CuMgAl 10%Cu	46	70	10	10	6	---	8	3
OM-CuMgAl 25%Cu	48	50	6	---	6	---	---	---
OM-CuMgAl 50%Cu	56	0	3	---	8	--	3	---
OM-CoMgAl	30	50		---	--	---		---

^aConversión en %, determinada por Cromatografía de Gases, con respecto al ácido ferúlico

8.4.5. Evaluación catalítica utilizando como catalizador el metal orgánico HKUST-1

Se realizaron varias reacciones utilizando el HKUST-1 como catalizador (Esquema 5) y variando la temperatura, desde temperatura ambiente hasta 120°C. Mediante cromatografía de placa fina y cromatografía de gases se observó que 100°C era la temperatura en la cual se observaba mayor obtención de vainillina en un tiempo de cuatro horas.



Esquema 5. Evaluación de la reacción de oxidación de ácido ferúlico a vainilla utilizando HKUST-1 como catalizador.

Se activó el catalizador HKUST-1 en la estufa a 90°C por media hora y utilizando etanol como disolvente, acetonitrilo como promotor a 100°C durante 4 horas. De la misma manera se estudió el efecto que tenía el promotor, utilizando acetonitrilo y dimetilformamida, observando por cromatografía de placa fina y cromatografía de gases que el acetonitrilo es más adecuado.

Debido a que el ácido ferúlico no se consume por completo se buscó otra forma de activar el catalizador. De acuerdo con la literatura⁸⁹ al someter a calentamiento al MOF HKUST-1 hay una eliminación de moléculas de agua que están interactuando con los átomos de cobre, los cuales quedan libres para reaccionar con los reactivos. Con el motivo de mejorar la reacción de oxidación del ácido ferúlico se modifica la activación del catalizador aumentando la temperatura de activación a 100°C y con vacío por una hora para aumentar la eliminación de moléculas de agua. Al activar el MOF en estas condiciones se observó un cambio de color del material de una azul claro a un azul más oscuro lo cual es una característica que corroboraría la eliminación de las moléculas de agua coordinadas al cobre.⁶⁶

Se analizó el catalizador HKUST-1 mediante infrarrojo para observar si las condiciones de activación mejoran la eliminación de las moléculas de agua coordinada con el cobre. En los espectros de IR del HKUST-1 sin activar, activado sólo por calentamiento convencional y activado con calentamiento y vacío (Fig. 23) en los que se observa la desaparición de la banda en 3400 cm⁻¹ asignada a las moléculas de agua no coordinadas con el metal, así como la disminución de la banda en 3680 cm⁻¹ asignada a las moléculas de agua coordinadas con el metal.

Al tener al MOF activado, sin moléculas de agua coordinadas al cobre, se adiciona etanol, solvente de la reacción y en seguida el peróxido de hidrógeno, con esto el etanol es el que tiene la primera interacción con el MOF, disminuyendo la coordinación del agua con el cobre.

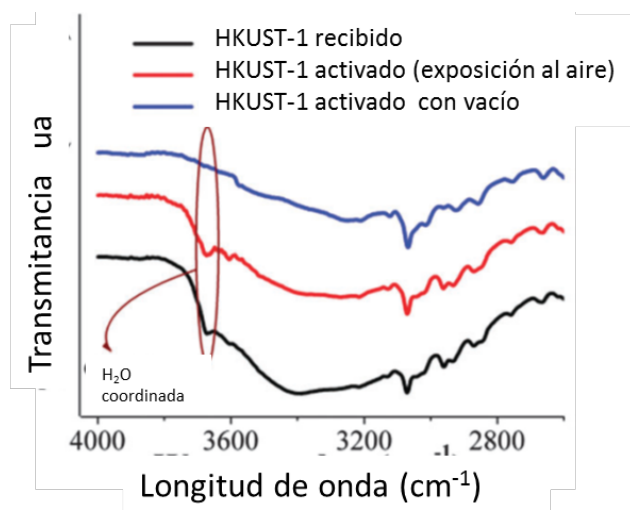


Fig. 23. Espectro de IR del HKUST-1 sin activar, activado sólo por calentamiento convencional y activado con calentamiento y vacío

De la reacción de oxidación utilizando el catalizador HKUST-1 activado con las nuevas condiciones se observó que después de cuatro horas de reacción a 100°C el ácido ferúlico se había consumido por completo

Con el objetivo de observar si la forma de activación modificaba el tiempo de reacción se realizó un muestreo de la reacción con el catalizador activado con temperatura y vacío. Se tomaron muestras cada 30 minutos, que se analizaron por cromatografía de placa fina y se inyectaron al cromatógrafo de gases. Con este estudio se pudo observar que al activar de esta manera al catalizador disminuye el tiempo de reacción, ya que el ácido ferúlico se consume totalmente en un tiempo de 3 horas y que el producto principal de esta reacción es la vainillina, la reacción se mantuvo durante media hora más con la finalidad de observar si la formación de los productos secundarios con un tiempo de retención de 28.1 minutos, aumentaba, pero no presentaron un cambio considerable.

Al hacer la evaluación catalítica de la oxidación del ácido ferúlico con MOFs, (adquirido de aldrich) como catalizador se obtuvo una conversión cuantitativa a vainillina; esto al observar un pico principal en el análisis por cromatografía de gases, el cual corresponde al mismo tiempo de retención al de la vainillina. Esto

puede ser debido a que en la estructura de los MOF activado, se tiene al cobre más expuesto al disminuir la cantidad de moléculas de agua coordinadas al metal. Adicionando el etanol antes del peróxido de hidrógeno que está en solución acuosa, disminuye la coordinación del agua con el cobre, lo que permite una mayor interacción entre el sustrato y el catalizador.

8.5. Separación e identificación de productos

La mezcla de reacción se purificó por columna cromatográfica de sílice con el cual se pudo aislar la vainillina obtenida, y analizarlas mediante NMR de ^1H . En la Fig. 24 se muestra el espectro de NMR de protón de la vainillina obtenida en el cual se puede observar la señal simple en 9.82 ppm para el protón del aldehído, la señal simple en 3.96 ppm para los hidrógenos del metoxilo, una señal ancha en 6.34 ppm para el grupo hidroxilo, así como las señales para los hidrógenos aromáticos entre 7-7.5 ppm; las cuales corresponden a las señales de la vainillina de referencia (Fig. A5, Anexo).

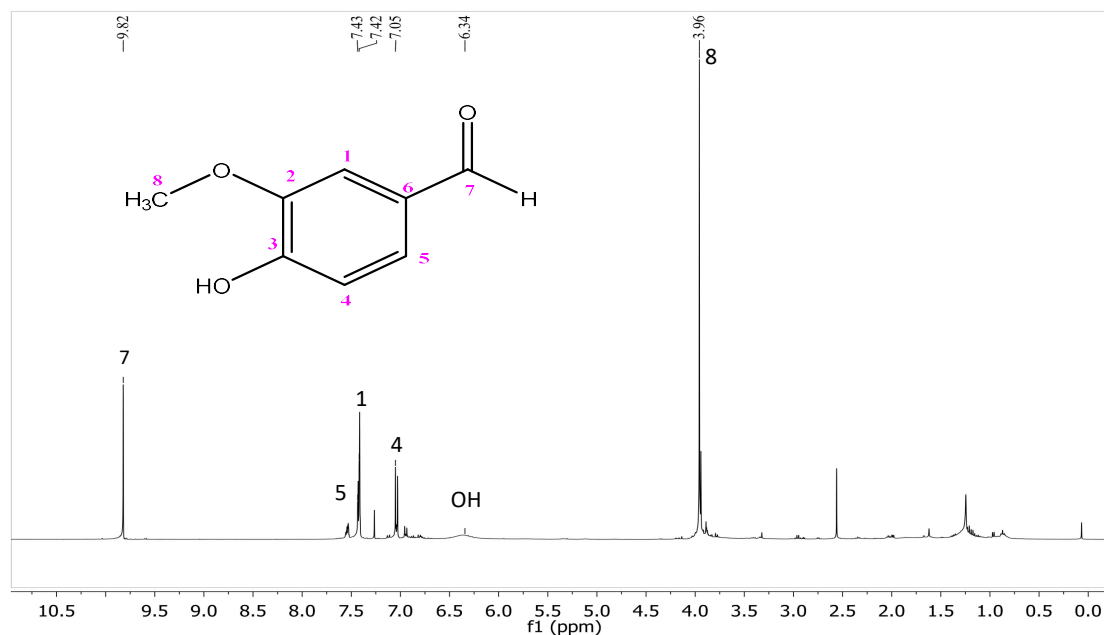


Fig. 24. Espectro de RMN de ^1H de la vainillina en CDCl_3 obtenida con HKUST-1 activado a 100°C y vacío, 3h de reacción.

En la Fig. 25 se muestra el espectro de NMR de ^{13}C de la vainillina obtenida con el HKUST-1 activado con temperatura y vacío en el cual podemos observar la señal en 191.3 ppm asignada para el carbono base del aldehído, así como la señal asignada para el carbono del metoxilo en 56.1 ppm. En 151.9 ppm se asignó el carbono base alcohol. Las señales para los carbono aromáticos están asignadas entre 109-150 ppm.

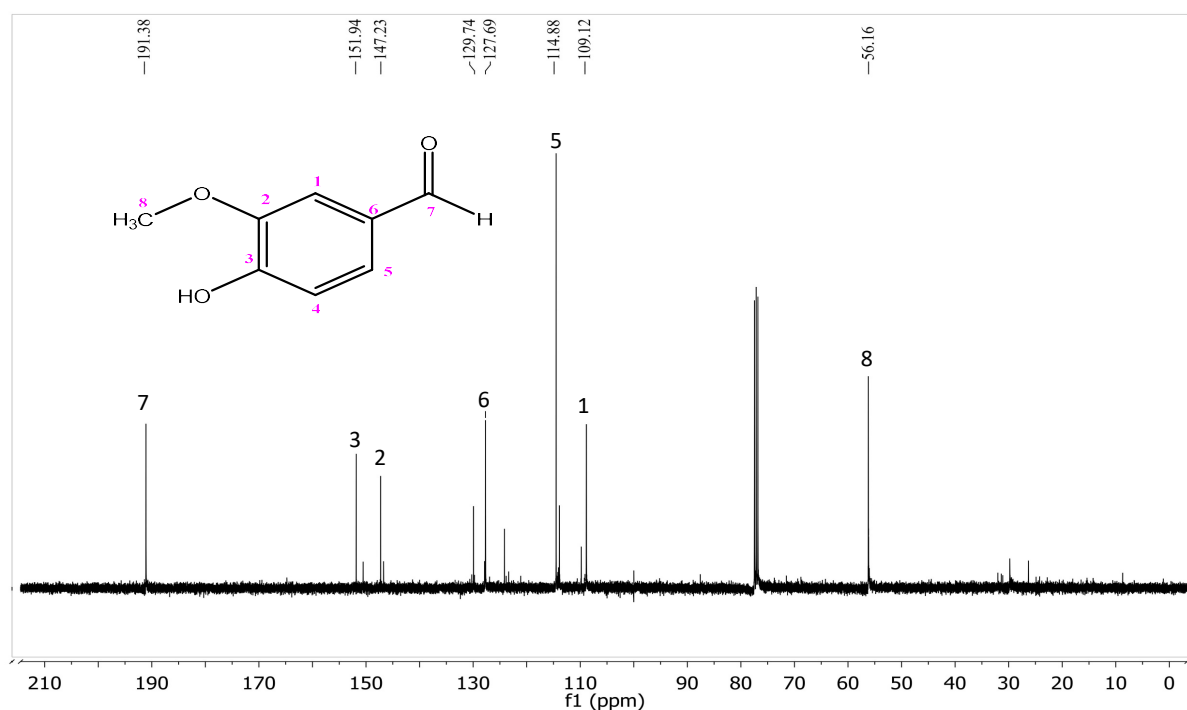


Fig. 25. Espectro de RMN de ^{13}C de la vainillina en CDCl_3 obtenida con HKUST-1 activado a 100°C y vacío, 3h de reacción.

8.6. Extracción de ácido ferúlico.

Los experimentos anteriores se realizaron con ácido ferúlico comercial pero como el objetivo de este trabajo era utilizar ácido ferúlico extraído del nejayote en este apartado se describe el método de extracción utilizado basado en la patente WO2004/110975 A1.³

Se realizó la extracción de ácido ferúlico del nejayote obtenido de un molino de la ciudad de México, del cual se obtuvo el ácido en muy poca cantidad, 10 mg/1.8 L, esto hizo complicado purificar y caracterizar el ácido ferúlico. Por lo anterior se cambió a un nejayote procedente de Querétaro, el cual no procede de un molino sino de un proceso casero.

Al realizar la extracción según la patente del nejayote de Querétaro se obtuvo mayor cantidad de extracto orgánico, el cual se purificó por columna cromatográfica y lavados con hexano y mezcla de hexano-acetato de etilo.

De un volumen de 1.8 L de nejayote de la Ciudad de Querétaro se logró obtener 380 mg de ácido ferúlico puro, la cantidad que reportan en la patente de referencia³ es de 1 g/L, aunque la cantidad obtenida varía con el proceso de nixtamalización y el tipo de maíz utilizado. El ácido ferúlico extraído se comparó con el ácido ferúlico de aldrich por cromatografía de placa fina así como por cromatografía de gases. En la Fig. 26 se muestra el cromatograma del ácido ferúlico extraído el cual presenta el mismo tiempo de retención que el del ácido ferúlico comercial. (Fig. A3, Anexo). Además se determinó su punto de fusión de 168-169°C, que concuerda con el bibliográfico (aldrich).

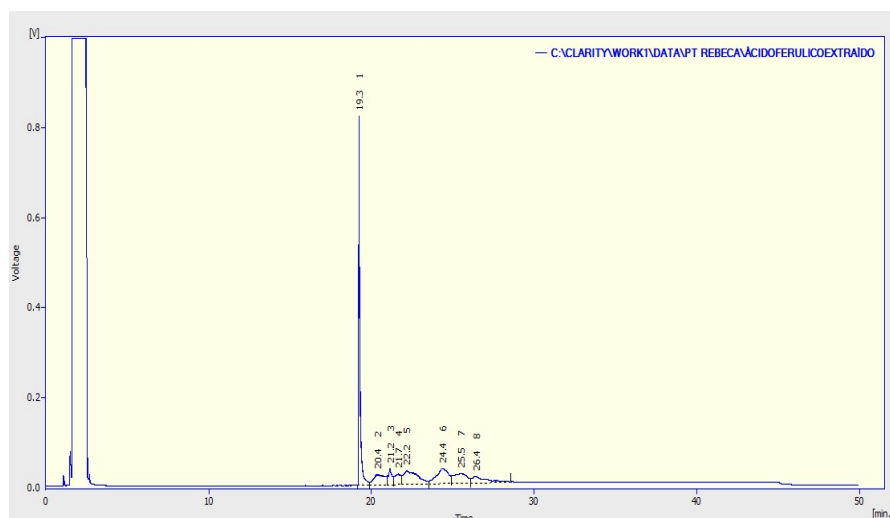


Fig. 26. Cromatograma del ácido ferúlico extraído de nejayote.

Mediante NMR de ^1H y ^{13}C se corroboró que el compuesto extraído del nejayote es ácido ferúlico ya que presenta las señales y desplazamientos correspondientes a los protones y al número de carbonos que fueron asignadas para los compuestos obtenidos de aldrich (Fig. A5, Anexo).

En la Fig. 27 se presenta el espectro de NMR de ^1H del ácido ferúlico extraído de nejayote en el que se observa una señal simple en 3.78 ppm asignada para los protones del metoxilo, señales dobles en 7.47 ppm y 6.31 ppm para los hidrógenos del doble enlace, señales dobles en 7.03 ppm y 6.74 ppm asignadas para los hidrógenos aromáticos así como una señal ancha en 3.41 asignada al OH del ácido.

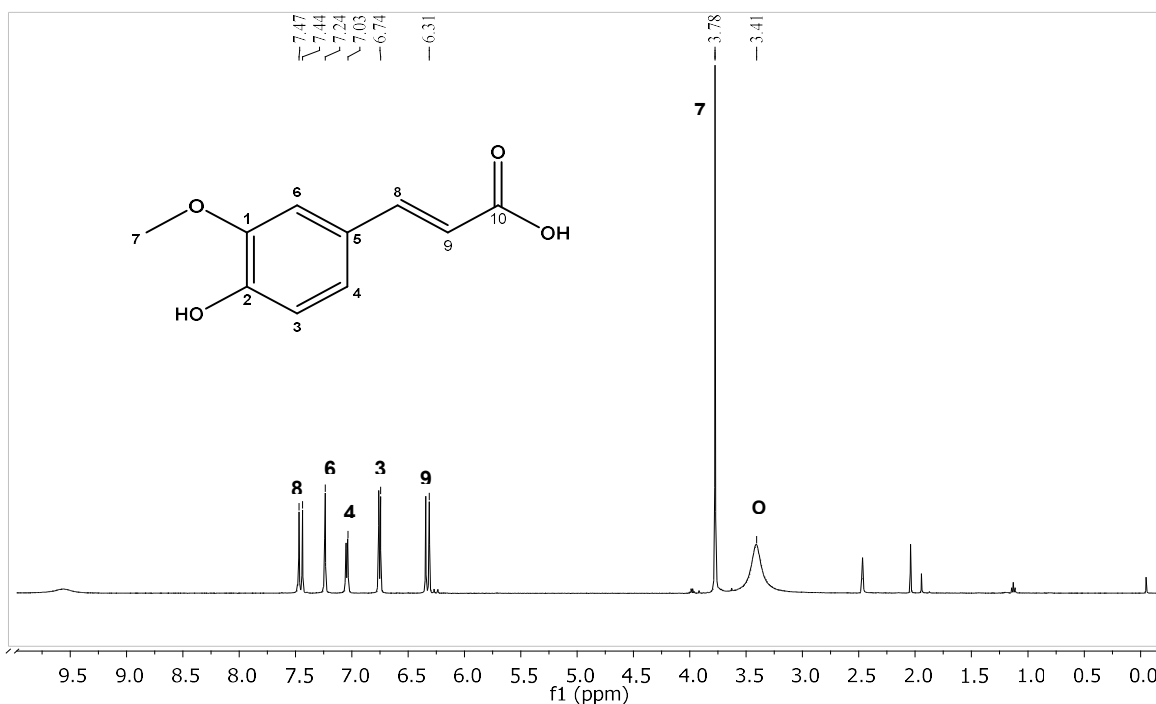


Fig. 27. Espectro de ^1H en DMSO-d_6 del ácido ferúlico extraído del nejayote.

En el espectro de NMR de ^{13}C para el ácido ferúlico extraído (Fig. 28) se pueden observar las 10 señales correspondientes a los 10 carbonos esperados en la estructura del ácido ferúlico; en 168.56 ppm se asignó la señal para el carbonilo del ácido, en 149.5 ppm el carbono base alcohol, en 145 ppm y en 116.0 ppm para los carbonos del doble enlace y en 56.1 la señal asignada para el carbono del metoxilo.

En el espectro de IR para el ácido ferúlico extraído (Fig. 29) se observa una banda en 3424 cm^{-1} asignada para el OH, en 1690 cm^{-1} una banda para el C=O, ambas del grupo ácido. La banda en 1263 cm^{-1} asignada para el C-O y en 1510 y 1600 cm^{-1} bandas características para enlaces C=C aromáticos. Con lo anterior confirmamos que el espectro de IR está de acuerdo con lo que reportan en la literatura.⁹¹

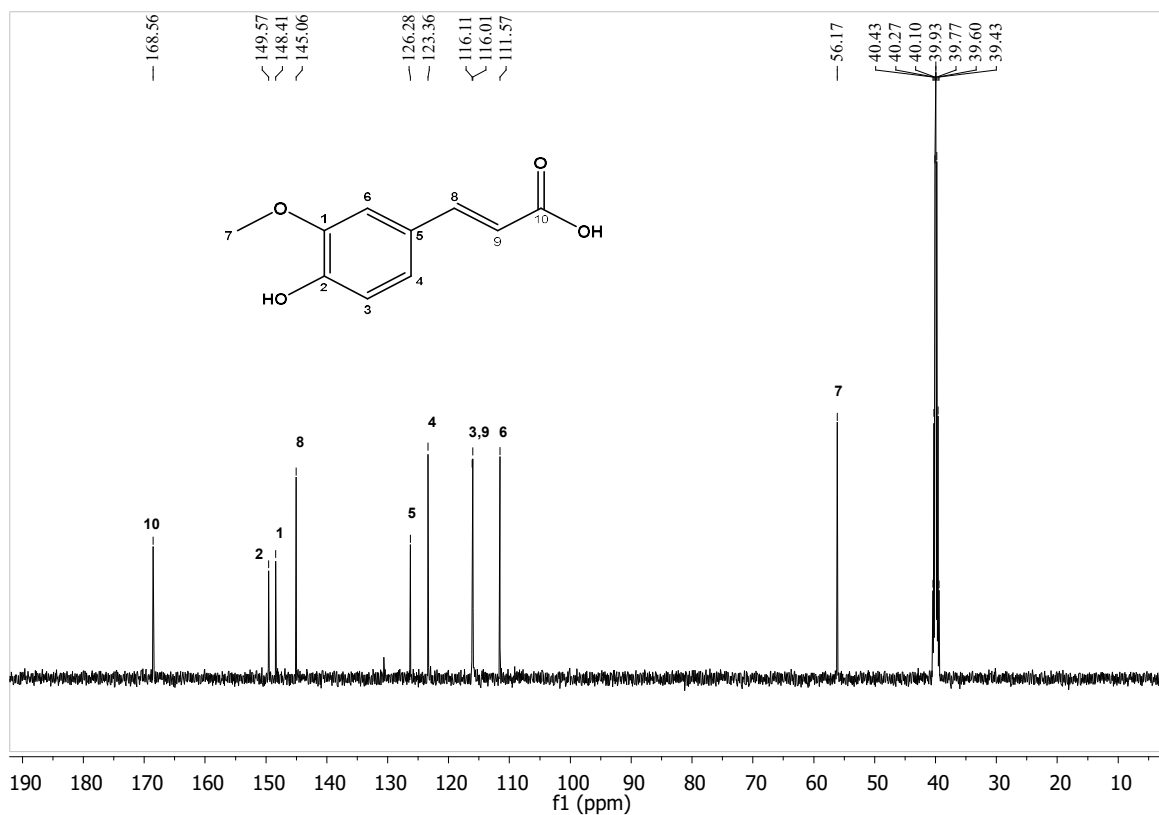


Fig. 28. Espectro de ¹³C en DMSO-d₆ del ácido ferúlico extraído del nejayote.

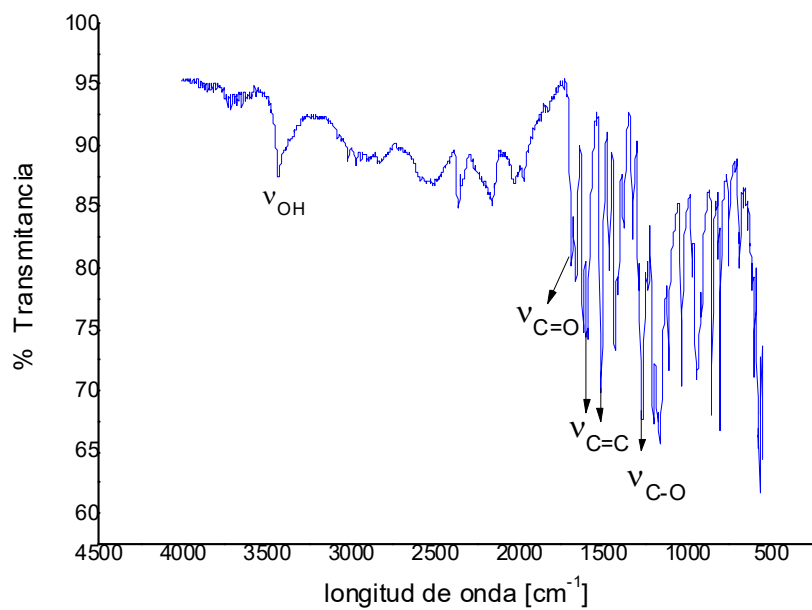


Fig. 29. Espectro de IR del ácido ferúlico extraído de nejayote

Del ácido ferúlico extraído del nejayote fue posible obtener cristales adecuados para difracción de rayos X de monocristal (Fig. 30), cristalizando en un sistema monoclinico y un grupo espacial $P_{21/n}$. Esto nos permitió corroborar la conformación del compuesto obtenido mayoritariamente como trans-ácido ferúlico ya que podemos asignar al C7-C8 como un doble enlace C=C con una distancia de 1.32 Å. El C9-O4 se asignó como carbonilo porque presenta una distancia de 1.25 Å, similar a la bibliográfica para dobles enlaces C=O. En la Tabla 6 se presentan las distancias y el ángulo de enlace obtenidos.⁹²

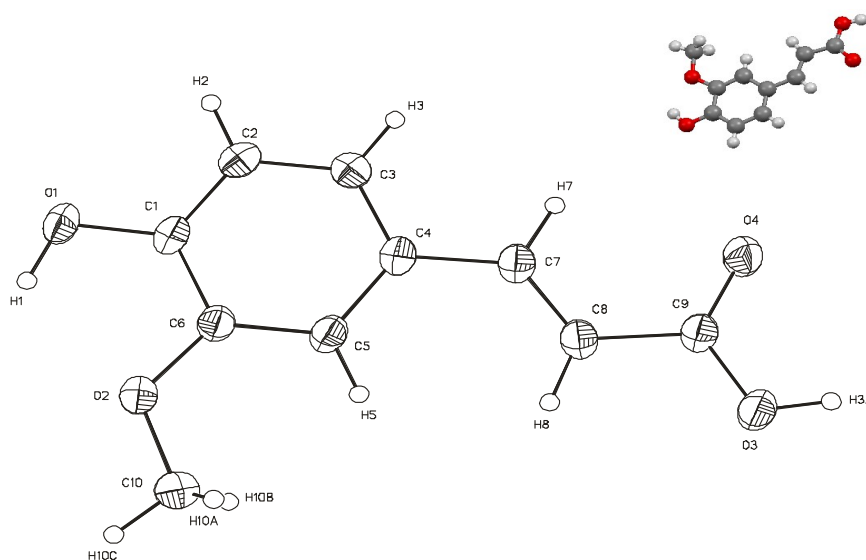


Fig. 30. Difracción de rayos X de monocristal del ácido ferúlico extraído

Tabla 6. Longitud de enlaces [Å] y ángulos [°] para los cristales obtenidos de ácido ferúlico extraído.

Enlaces [Å]		Ángulos [°]	
C(1)-O(1)	1.3602(19)	O(1)-C(1)-C(6)	120.99(16)
C(6)-O(2)	1.369(2)	O(2)-C(6)-C(1)	113.84(14)
C(7)-C(8)	1.325(2)	C(7)-C(8)-C(9)	120.87(16)
C(9)-O(4)	1.258(2)	O(4)-C(9)-O(3)	122.43(14)
C(9)-O(3)	1.285(2)	O(4)-C(9)-C(8)	120.37(15)
C(9)-O(3)	1.285(2)	O(4)-C(9)-C(8)	120.37(15)

8.7. Aplicación de las condiciones de reacción para el ácido ferúlico extraído de nejayote.

Con las condiciones de reacción con las que se obtuvo mayor conversión en el estudio anterior se llevó a cabo la oxidación catalítica del ácido ferúlico obtenido de la biomasa. Se evaluaron cada uno de los tres óxidos mixtos de cobre y el óxido mixto de cobalto obtenidos, en cada reacción se activó el catalizador a evaluar a 100°C y con vacío, se trabajó con tres horas de reacción y se utilizó ACN como promotor y etanol como disolvente. En la Fig. 31 se muestran los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H de la mezcla de reacción donde se utilizaron los óxidos de cobre como catalizadores.

Para el óxido OM-CuMgAl 10%Cu se observa solamente ácido ferúlico, después de las tres horas de reacción.

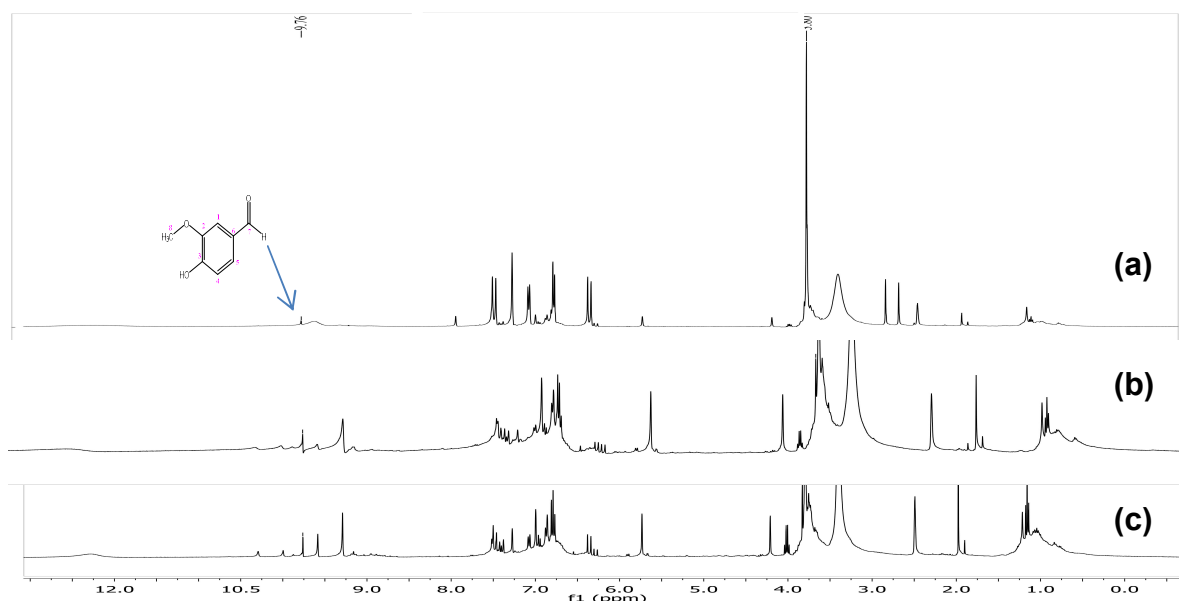


Fig. 31. Espectro de NMR de ^1H en DMSO de crudos de reacción de los óxidos de cobre (a) 10%.Cu, (b) 25%.Cu, (c) 50%.Cu

En cuanto al óxido OM-CuMgAl 25%Cu se ve un poco de vainillina, ya que se comienza a observar la señal simple en 9.7 ppm asignada al protón del aldehído; con una conversión del 2% con respecto al ácido ferúlico. Cuando se usa el óxido mixto OM-CuAl 50%Cu se observa una conversión del 4% a vainillina, ya que se puede apreciar la señal simple de 9.7 ppm con mayor área comparada con los anteriores.

Se realizó la evaluación del óxido mixto de cobalto, OM-CoMgAl, en la reacción de oxidación del ácido ferúlico extraído, bajo las condiciones en las que se obtuvo mejor conversión para este catalizador. Se observa que el ácido ferúlico no se consume así como la formación de los productos secundarios en un tiempo de retención de $t_R=20.7$ y $t_R=24.7$ minutos con conversión de 10% y 14% de conversión, respectivamente, después de tres horas de reacción.

Con el ácido ferúlico extraído del nejayote se realizó la evaluación catalítica con el HKUST-1, con las condiciones en las que se observó una mayor conversión a vainillina, las cuales son activando el catalizador a 100°C y vacío durante una hora y dejar la reacción durante cuatro horas a 100°C. La mezcla de reacción se analizó mediante cromatografía de gases, en donde sólo se observó la señal para el ácido ferúlico y una señal en $t_R=22.7$ minutos, con una conversión del 13%, correspondiente a un subproducto; no se observa conversión a vainillina ya que no se observa la señal en $t_R=23.2$ minutos.

Al evaluar la reacción con ácido ferúlico extraído de nejayote con cada uno de los catalizadores sólidos que se estudiaron, óxidos mixtos de cobre y cobalto, así como el MOF, HKUST-1, (Tabla 7), se ve disminuida la conversión a vainillina esto podría deberse a que el ácido contenga sales de calcio residuales del proceso de extracción que no sean detectadas por NMR; al realizar una determinación de

cenizas se podría cuantificar la cantidad de materia inorgánica, los minerales, contenida en el ácido ferúlico extraído.⁹³

Tabla 7. Conversión a vainillina evaluando catalizadores sólidos en reacción con ácido ferúlico extraído de nejayote.

Catalizador	conversión a vainillina ^a			
	Ácido Ferúlico comercial		Ácido Ferúlico Extraído	
	ACN	DMF	ACN	DMF
OM-CuMgAl 10%Cu	46	70	-----	-----
OM-CuMgAl 25%Cu	48	50	2	-----
OM-CuMgAl 50%Cu	56	40	4	-----
OM-CoMgAl	30	50	-----	-----
HKUST-1	99	---	-----	-----

[^aConversion a vainillina reportadas en %, determinadas por Cromatografía de gases con respecto al ácido ferúlico].

9. Conclusiones

- Se obtuvieron tres óxidos mixtos con diferente contenido de cobre (OM-CuMgAl 10%Cu, OM-CuMgAl 25%Cu y OM-CuAl 50%Cu); así como un óxido mixto de cobalto al 10%, OM-CoMgAl, todos derivados de hidrotalcitas sintetizadas mediante el método de coprecipitación.
- Se obtuvo vainillina por medio de la reacción de oxidación del ácido ferúlico catalizada con los óxidos mixtos de cobre y cobalto sintetizados, al igual que cuando éstos fueron sustituidos por el material metal-orgánico HKUST-1.
- La activación de los catalizadores es un paso importante para la conversión a vainillina. Si la activación se lleva a cabo a 90°C no se produce vainillina con ningún óxido mixto sintetizado ni tampoco con el material metal-orgánico HKUST-1. Por el contrario, si la activación es *in situ* a 100°C y con vacío, se obtiene vainillina con todos los óxidos mixtos y también con el HKUST-1.
- Con el óxido mixto de cobalto (OM-CoMgAl) se obtiene la menor conversión a vainillina, esta sólo alcanza el 30%, mientras que con el óxido mixto con 50% de cobre (OM-CuAl 50%Cu) se obtiene una conversión de hasta el 56%; ésta disminuye a medida que se reduce el contenido de cobre en el catalizador siendo de 48% y 46% cuando el contenido de cobre es de 25% (OM-CuMgAl 25%Cu) y 10% (OM-CuMgAl 10%Cu), respectivamente. El catalizador metal-orgánico HKUST1 presentó la mayor conversión a vainillina, siendo ésta cuantitativa.
- El tiempo de reacción en el que en este estudio se obtiene la máxima conversión a vainillina es sólo de 3 horas, este es sustancialmente menor

respecto de los varios días necesarios para alcanzar la misma conversión cuando la reacción se lleva a cabo por medio de una catálisis enzimática.

- En la evaluación de la reacción de oxidación del ácido ferúlico extraído del nejayote se obtuvieron conversiones a vainillina del 2% y 4% con catalizadores con 25% y 50% de cobre, respectivamente. Con el catalizador con cobalto, el de 10% de cobre y el HKUST-1 no se obtuvo vainillina.
- Las bajas conversiones a vainillina obtenidas con el ácido ferúlico extraído podrían deberse a que el ácido ferúlico extraído tenga impurezas como sales de calcio que no se observan por los métodos espectroscópicos con los que se analizó el ácido

10. Perspectivas

- Con la finalidad de aumentar la conversión a vainillina se propone realizar la evaluación catalítica con los óxidos mixtos activándolos a 550°C debido a que esta es su temperatura de calcinación.
- Para comprobar si el ácido ferúlico extraído contiene sales inorgánicas se propone realizar un análisis de cenizas. Las sales inorgánicas pueden provenir del nejayote ya que en algunos reportes como el de Domínguez Espinosa y colaboradores⁹⁴ determinaron que contiene sales solubles e insolubles.
- Con el fin de obtener vainillina de origen natural mediante catálisis heterogénea se sugiere evaluar los catalizadores de cobre, cobalto y el metal-orgánico HKUST-1 con el ácido ferúlico extraído que contenga la menor cantidad de sales inorgánicas.

Parte de los resultados obtenidos en este trabajo se publicaron en:

Catalytic activity of HKUST-1 in the oxidation of *trans*-ferulic acid to vanillin

Rebeca Yépez, Salvador García, Persi Schachat, Manuel Sánchez-Sánchez, Juan H. González-Estefan, Eduardo González-Zamora, Ilich A. Ibarra, Julia Aguilar Pliego. *New J. Chem.*, **2015**, **39**, 5112-5115

HKUST-1 as a Heterogeneous Catalyst for the Synthesis of Vanillin.

Rebeca Yépez, Juan F. Illescas, Paulina Gijon, Manuel Sánchez-Sánchez, Eduardo González-Zamora, Rosa Santillan, J. Raziel Álvarez, Ilich A. Ibarra, Julia Aguilar-Pliego. *J. Vis. Exp.* (113), e54054, **2016**, doi:10.3791/54054.

Congresos.

R. Yépez, E. Palomares, M. Sánchez, I. A. Ibarra y J.F. Illescas, J. Aguilar. **Oxidación de ácido ferúlico a vainillina con catalizadores heterogéneos.** Reunión de la Sociedad Española de Catálisis, SECAT'15. Barcelona, España 13-15 de julio de 2015.

11. Bibliografía.

1. (a) Paredes López O., Guevara Lara F., Bello Pérez L. A. *Ciencias* 92-93. Octubre 2008-Marzo **2009**. 60-70. (b) [http://www.cneq.unam.mx/cursos/_diplomados/diplomados/medio_superior/dgire2006-2007/11_porta/mineral es/nixtamalizacion.htm](http://www.cneq.unam.mx/cursos/_diplomados/diplomados/medio_superior/dgire2006-2007/11_porta/mineral/es/nixtamalizacion.htm).
2. Viniegra González G., Ramírez Romero M.A. Patente MX2007010310A. Proceso de utilización de nejayote.
3. Torres A, Macías Ochoa R., De la Torres Martínez M., Patente WO2004/110975 A1. Method for the discovery of ferulic acid.
4. Benz I, Muheim A: Biotechnological production of vanillin. In *Flavour science Recent Developments*. Edited by Taylor AJ, Mottram DS. Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry. **1996**, 111-117.
5. Rao S.R., Ravishankar G.A. *J. Biotechnol.* 76, **2000**, 137-146.
6. Clark g. S. *Perfum, flavor*. 15, **1990**, 45-54.
7. Walton N. J., Narbad A., Faulds C. B., Williamson G. *Curr. Opin. Biotechnol.* 11, (5), **2000**, 490–496.
8. Di Gioia D., Luziatelli F. Negroni A., Ficca A. G., Fava F., Ruzzi M. *J. Biothechnol* 156, **2011**, 309-316.
9. Chapuis, C., Jacoby, D. *Appl. Catal. A: General.* **2001**, 221, 93. Kraft, P., Bajgrowicz, J. A., Denis, C., Fráter, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, 39, 2980.
10. P. J. Sideris, U. G. Nielsen, Z. Gan and C. P. Grey. *Science*. 321, **2008**, 113.
11. J. I. Di Cosimo, V. K. Díez, M. Xu, y E. Iglesia, C. R. Apesteguía. *J. Catal.* 178, **1998**, 499–510.
12. Tyagi B., Sharma U., Vir Jasra R. *Appl. Catal. A: General.* 408, **2011** 171–177.
13. Blanch-Raga N., Palomares A. E., Martínez-Triguero J., Fetter G., Bosch P. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, **2013**, 15772–15779

14. Brenelli de Paiva L., Goldbeck R., Dantas dos Santos W, Marcio Squina F. *Braz. J. Pharm. Sci.* 49 (3), **2013**, 395-411.
15. Pei K., Ou J., Huang C., Ou S. *ARRB.* 5(6), **2015**, 512-528.
16. Efazary A., Yi-Hsuj. *BBA.* 39(11), **2007**, 811-828.
17. Ravichandra S., Hari Prasath K., Devi Sowjanya K., Nalini G. R., Veenaeesh P. *World J. Pharm.Sci.* 4(4), **2015**, 1022-1031.
18. Nethaji J., Gallage birger Lindberg Møller. *Molecular Plant.* 8, **2015**, 40-57.
19. Torres P., Perego P., Domínguez J. M., Zilli M., Converti A. *Enzyme Microb. Technol.* 44, **2009**, 154-158.
- 20.(a) Revista Salud Pública y Nutrición. Edición Especial No. 11-**2006**. II Congreso de Ciencias Farmacéuticas de la Conferencia Hispanoamericana de Facultades de Farmacia (COHIFFA) y el VIII Congreso Regional de Químicos Fármaco Biólogos. Extracción químico enzimática del ácido ferúlico presente en diferentes variedades de maíz mexicano. (b) Revista Salud Pública y Nutrición. Edición Especial No. 11-**2006**. II Congreso de Ciencias Farmacéuticas de la Conferencia Hispanoamericana de Facultades de Farmacia (COHIFFA) y el VIII Congreso Regional de Químicos Fármaco Biólogos Recuperación de ácido ferúlico proveniente de desechos de la industria de la tortilla por medio de la Amberlita XAD16.
21. Valderrama-Bravo C., Rojas-Molina A., Gutiérrez-Cortez E., Rojas-Molina I., Oaxaca-Luna A., De la Rosa-Rincón E. *J. Food Eng.* 98, **2010**, 126-132.
22. Quintanar G. A., Jaramillo E. M.E., Solorza F. J., Méndez M. G. y Wang Y. *J. Cereal Sci.* 53, **2011**, 139-147.
23. Valderrama-Bravo C., Gutiérrez-Cortez E., Contreras Padilla M., Rojas-Molina I., Mosquera J. C., Rojas-Molina A. *J. Food Eng.* 110(3), **2012**, 478-486.
- 24.(a) Patente MX YU03000005A, Proceso de utilización del efluente de la nixtamalización del maíz (nejayote) para la obtención de amilasas microbianas. (b) Patente MX2007010310A, Proceso de utilización del nejayote. (c) Patente MX PA05008124A, Método para la obtención de goma de maíz a partir del líquido residual de la nixtamalización del grano de maíz.

- (d) Patente MX 2009008890A, Suministro de extractos y compuestos fenólicos naturales como promotores de crecimiento en la dieta del ganado.
- (e) Patente US 6428828B1, Enzymatic process for nixtamalization of cereal grains. (f) Patente WO2005/044018 A1, Improved nixtamalization process.
25. Bello-Pérez L. A., Flores Silva P. C., Agama-Acevedo E., Figueroa-Cárdenas J. D., López Valenzuela J. A., Campanella O. H. *J. Cereal Sci.* 60, **2014**, 421-425.
 26. Campechano Carrera E. M., Figueroa Cárdenas J. D., Arámbula Villa G., Martínez Flores H. E., Jiménez Sandoval S. J., Luna Bárcenas J. G. *Int. J. Food. Sci. Technol.* 47, **2012**, 564-571.
 27. Valderrama-Bravo C., Gutiérrez-Cortez E., Contreras Padilla M., Oaxaca-Luna A., Del Real López A., Espinoza-Arbelaes D. *CyTA: J. Food* 11(SI), **2013**, 75-83
 28. Valderrama-Bravo C., López-Ramírez Y., Jiménez-Ambriz S., Oaxaca-Luna A., Domínguez-Pacheco A., Hernández-Aguilar C., Moreno-Martínez E. *LWT-Food Sci. Technol.* 61, **2015**, 496-502.
 29. Niño-Medina G., Carvajal-Millán E., Lizardi J., Rascon-Chu A., Márquez-Escalante J., Gardea A., Martínez-López A., Guerrero V. *Food Chem.* 115, **2009**, 1286-1290.
 30. Acosta-Estrada B. A., Lazo-Vélez M. A., Nava-Valdez Y., Gutiérrez-Urbe J. A., Serna-Saldivar S. O. *J. Cereal Sci.* 60, **2014**, 264-269.
 31. Gutiérrez-Urbe J., Rojas-García C., García-Lara S., Serna-Saldivar S. *J. Cereal Sci.* 52, **2010**, 410-416.
 32. López-Martínez L.X., Oliart-Ros R. M., Valerio-Alfaro G., Lee C.H., Parkin K. L., Garcia H. S. *LWT-Food Sci. Technol.* 42, **2009**, 1187-1192.
 33. Castro-Muñoz R., Yañez-Fernández J. *Food and Bioproducts Proces.* 95, **2015**, 7-18.
 34. Rao S.R., Ravishankar G.A. *J. Sci. Food. Agric.* 80, **2000**, 289-304.
 35. Nicholas J. Walton, Melinda J. Mayer, Arjan Narbad. *Phytochem.*, 63, **2003**, 505–515.

36. Sinha. A.K., Sharma U. K., Sharma N. *Int. J. Food Sci Nutr.* 59, **2008**, 299-326.
37. Gallage N. J., Møller B. L. *Molecular Plant.* 8, **2015**, 40-57.
38. Hocking M. B. *J. Chem Educ.* 74, **1997**, 1055-1059.
39. Krings U., Berger R. G. *Appl. Microbiol. Biothechnol.* 49, **1998**, 1-8.
40. (a) Lesage-Meessen L., Delattre M., Haon M., Thibault J. F., Ceccaldi B. C., Brunerie P., Asther M. J. *Biothechnol.* 50, **1996**, 107-113. (b) Hansen E. H., Møller B. L., Kock G. R., Bünner C. M., Kristensen C., Jensen O. R., Okkels F. T., Olsen C. E., Motawia M. S., Hansen J. *Appl. Environ. Microbiol.* 75, 2009, 2765-2774. (c) Di Gioia D., Luziatelli F. Negroni A., Ficca A. G., Fava F., Ruzzi M. *J. Biothechnol* 156, **2011**, 309-316. (d) Esparan V., Krings U., Struch M., Berger R. *Molecules.* 20, **2015**, 6640-6653. (e) Tao Li, John P. N. Rosazza, *Appl. Environ. Microbiology*, **2000**, 684–687. (f) H. Priefert, J. Rabenhorst, A. Steinbüchel, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 56 (3-4), **2001**, 296-314.
41. Fu T. J., Singh G., Curtis W. E. *Plant cell and tissue culture for the production of food ingredients.* Springer, New York, pp. 237-250.
42. Dignium M. J. W., Kerler J., Verpoorte R. *Food. Rev. Int.* 17, **2001**, 199-219.
43. Diario oficial de la Unión Europea. L354,31 de Diciembre de 2008, 34-50.
<http://eur-lex.europa.eu/oj/2008/direct-access-search-result.html?ojSeries=OJ-L&ojYearSearch=2008&ojSeriesSearc=OJ-L&page=4>
44. Sabisch M., Smith D. The complex regulatory landscape for natural flavor ingredients. Sigma Aldrich. <http://www.sigmaaldrich.com/fecha2014>.
45. A. Narbad, M.J. Rhodes, N. J. Gasson, Walton, Production of vanillin, Patente Internacional US-20010014467, **2001**.
46. Shigeo Miyata. *Clays Clay Minerals*, 28(1), **1980**, 50-57.
47. Bravo-Sánchez J. J., Páez-Mozo E.A., Ted Oyama S. *Quim. Nova* 2004, 27(4), 601-614.
48. Nishimura S., Takagaki A., Ebitani K. *Green Chem.* 15, **2013**, 2026–2042.

49. Delidovich I., Palkovits R. *J. Catal.* 327, **2015**, 1-9.
50. Kim T. W., Sahimi M., Tsotsis T. T. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47(23), **2008**, 9127-9132
51. Lai J., Sharma M., Gupta S., Parashar P., Sahu P., Agarwal D. D. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 352, 2012, 31-37.
52. Sahu P. K., Jain R., Yadav R., Agarwal D. D. *Catal. Sci. Technol.* 2, **2012**, 2465-2475.
53. Wu J. S., Xiao Y. K., Liu Y. P., Xu W. B., Liang M. F., Cheng J., Wan J. P., Chen L. Z. *Turk J. Chem.* 35, **2011**, 881-891.
54. Jablonska M., Chmielarz L., Wegrzyn A., Guzik K., Piwowska Z., Witkowski S., Walton R. I., Dunne P. W., Kovanda F. *J. Therm. Anal. Calorim.* 114, **2013**, 731-747.
55. Chen C., Zhang K., Li B. *Adv. Mater. Res.* 554-556, **2012**, 532-535.
56. Klemkaite K., Prosycevas I., Taraskevicius R., Khinsky A., Kareiva A. *Cent. Eur. J. Chem.* 9(2), **2011**, 275-282.
57. Kühl S., Tarasov A., Zander S., Kasatkin I., Behrens M. *Chem. Eur. J.* 20, **2014**, 3782-3792.
58. L.S. Liotta, M. Gruttadauria, G. Di Carlo, G. Perrini, V. Librado, *J. Hazard. Mater.* 162, **2009**, 588-606.
59. P. S. Kumbhar, J. Sanchez-Valente, J. López y F. Figueras. *Chem. Commun.* **1998**, 535-536.
60. Borfecchia E., Maurelli S., Gianolio D., Groppo E., Chiesa M., Bonino F., Lamberti C. *J. Phys. Chem. C.* 116, **2012**, 19839-19850.
61. Feldblyum J. I., Liu M., Gidley D. W., Matzger A. J. *J. Am. Chem. Soc.* 133, **2011**, 18257-18263.
62. Cheon Jeong N., Samanta B., Yeon Lee C., Farha O. K., Hupp J. T. *J. Am. Chem. Soc.* 134 (1), **2012**, 51-54.
63. Leus K., Liu Y-Y., Van Der Vort P. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 56, **2014**, 1-56.
64. Wee Lik H., Lohe M. R., Janssens N., Kaskelb S. Martens Johan A. *J. Mater. Chem.* 22, 2012, 13742.

65. Yakovenko A. A., Wei Z., Wriedt M., Li Jian-Rong, Halder G. J., Hong-Cai Zhou. *Cryst. Growth Des.* 14, **2014**, 5397–5407.
66. Majano G., Martin O., Hammes M., Smeets S., Baerlocher C., Pérez-Ramírez J. *Adv. Funct. Mater.* 24, 2014, 3855–3865.
67. Luz I., Corma A., Llabrés Xamena F. X. *Catal. Sci. Technol.* 4, **2014**, 1829.
68. Cancino P., Paredes-García V., Aguirre P., Spodine E. *Catal. Sci. Technol.* 4, **2014**, 2599.
69. Honma T., Nakajo M., Mizugaki T., Ebitani K., Kaneda K. *Tetrahedron Lett.* 43, **2002**, 6229.
70. Ueno S., Yamaguchi K., Yoshida K., Ebitani K., Kaneda K. *Chem. Commun.* 3, **1998**, 295.
71. Aramendía M. A., Borau V., Jiménez C., Luque J. M., Marinas J. M., Ruiz J. R., Urbano F. J. *Appl. Catal. A: General.* 216, **2001**, 257.
72. Tanasoi S., Tanchoux N., Urda A., Tichit D., Sandulescu I., Fajula F., Ioan-Cezar M. *Appl. Catal. A: General.* 363, **2009**, 135.
73. Romero M.D., Calles J.A., Ocaña M.A., Gómez J.M. *Micro. Meso. Mat.* 111, **2008**, 243.
74. Zhang L. H., Zheng C., Li F., Evans D. G., Duan X. *J Mater Sci.* 43, **2008**, 237.
75. Fraile J.M., García J.I., Mayoral J.A. *Catal. Today.* 57, **2000**, 3.
76. Dhakshinamoorthy A., Pitchumani K. *Catalysis Commun.* 10, **2009**, 872.
77. Nak Cheon Jeong, Bappaditya Samanta, Chang Yeon Lee, Omar K. Farha, and Joseph T. Hupp. *J. Am. Chem. Soc.* (2015).
78. Majano G., Martin O., Hammes M., Smeets S., Baerlocher C., Pérez-Ramírez J. *Adv. Funct. Mater.* 24, **2014**, 3855.
79. Zahra Monsef Khoshhesab. *Infrared Spectroscopy – Materials Science, Engineering and Technology.* InTech, 2012 (ISBN: 978-953-51-0537-4).
80. Mantilla A., Tzompantzi F., Fernández J.L., Díaz Góngora J.A.I., Mendoza G., Gómez R. *Catal. Today.* 148, **2009**, 119.
81. –Kühl S., Tarasov A., Zander S., Kasatkin I., Beherens M. *Chem Eur. J.* 20 (13), **2014**, 3782.

82. Tzompantzi F., Mendoza-Damián G., Rico J.L., Mantilla A. *Catal Today*. 220-222, **2014**, 56.
83. Kumar Sahu Pramod., Kumar Sahu Praveen., Jain. R., Yadav R., Dayal Agarwal D. *Catal. Sci. Technol.*, 2, **2012**, 2465.
84. Thommes M., Kaneko K., Neimar A. V., Olivier J. P., Rodriguez-Reinoso F., Roiquero J., Sing K. S. W. *Pure Appl. Chem.* 87(9-10), **2015**, 1051.
85. Greg S. J., Sing K. S. W. Adsorption, surface areas and porosity. 2nd ed. **1982**. Academic Press.
86. Prestipino C., Regli L., Vitillo J. G., Bonino F., Damin A., Lamberti C., Zecchina A., Solari P. L., Kongshaug K. O., Bordiga S. *Chem. Mater.* 18(5), **2006**.
87. Chianese A., Kramer H. J M. Industrial Crystallization Process Monitoring and Control. Primera edición. Editorial Wiley-VCH (2012).
- 88.. Castaño, M. H.; Molina, R.; Moreno, S. *Rev. Colomb. Quim.* 42 (1), **2013**, 38
89. Sorribas S., Kudasheva A., Almendro E., Zornoza B., de la Iglesia O., Téllez C., Coronas J. *Chem Eng Sci.* 124, **2015**, 37.
90. (b) P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, **1964**, B864. (c) W. Kohn, J. Sham, *Phys. Rev.* 137, 1965, A1697. (d) A.M. Koster, G. Geudtner, P. Calaminici, M.E. Casida, V.D. Dominguez, R. Flores-Moreno, G.U. Gamboa, A. Goursot, T. Heine, A. Ipatov, F. Janetzko, J.M. del Campo, J.U. Reveles, A. Vela, B. Zuniga-Gutierrez and D.R. Salahub, deMon2k, Version 3, The deMon developers, Cinvestav, Mexico-City (**2011**). (e) N. Godbout, D.R. Salahub, J. Andzelm, E. Weimmer, *Can. J. Phys.*, 70, **1992**, 560. (f) J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, **1996**, 3865.
91. Haniam P., Kunsombat C., Chiangga S., Songsasen A. *World J. Pharm.* ID 685270, **2014**, 6.
92. Chang R. Química. Séptima Edición. Mc. Graw. Hill.
93. López Alonso R., Ramírez de Lara C., Rivero L., Ruíz A. E., Torres Zapata C. T., Vivente Ullán R. *Rev. Cienc. Agron.* 12, 2012, 21.

94. Domínguez Espinosa R., Pacheco Carrillo D. *Revista de UADY*. 227, **2003**,
54. (b) Terraza Pira M. F. Tesis de Ingeniería. Recuperación de ácido
ferúlico a partir del licor de cocimiento (nejayote) del proceso tradicional de
nixtamalización del maíz blanco. Universidad de San Carlos Guatemala,
Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, **2013**

12.Anexo.

12.1. Gráficos de distribución de tamaño de poro de óxidos mixtos

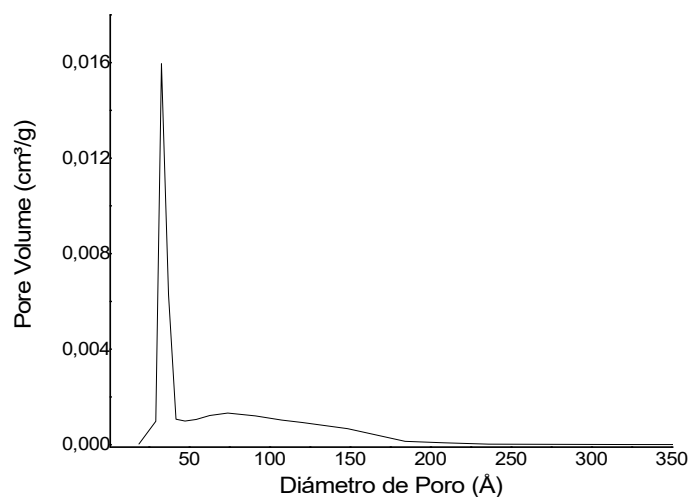


Fig. A1. Distribución de tamaño de poro del óxido mixto con 10% de cobre.

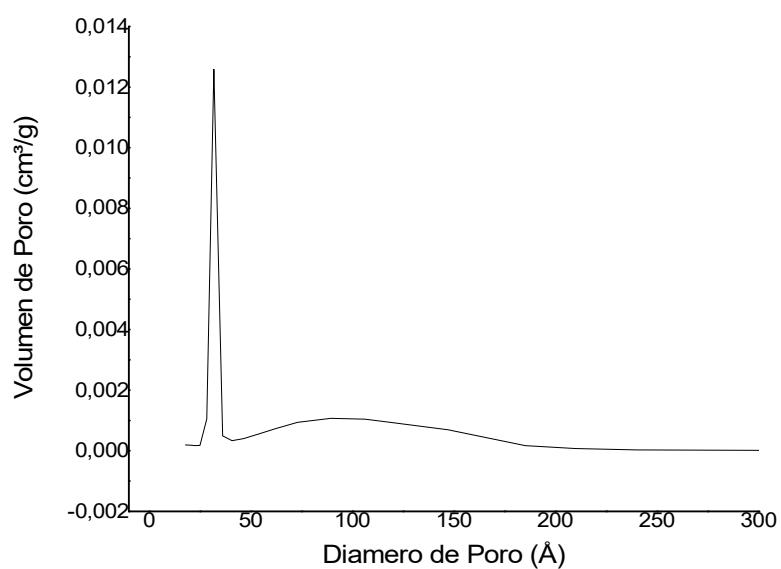


Fig. A2. Distribución de tamaño de poro del óxido mixto con 25% de cobre.

12.2. Espectros de ^1H y ^{13}C y cromatogramas de gases del ácido ferúlico y vainillina, comercial.

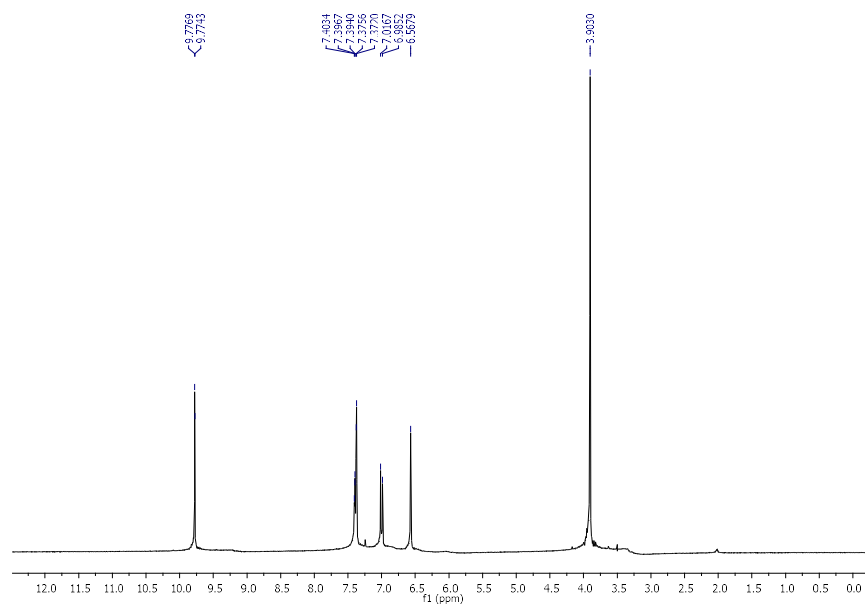


Fig. A3. Espectro de MNR de ^1H de la vainillina de Aldrich.

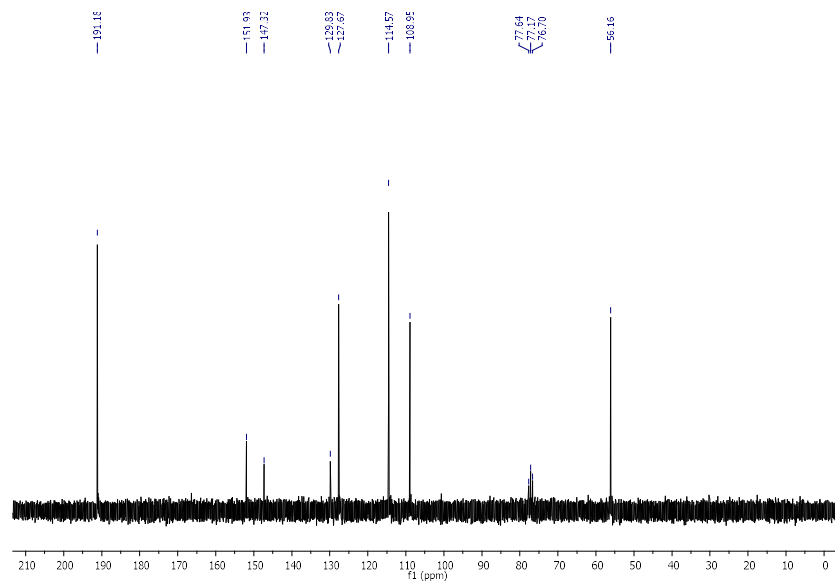


Fig. A4. Espectro de ^{13}C de la vainillina de Aldrich.

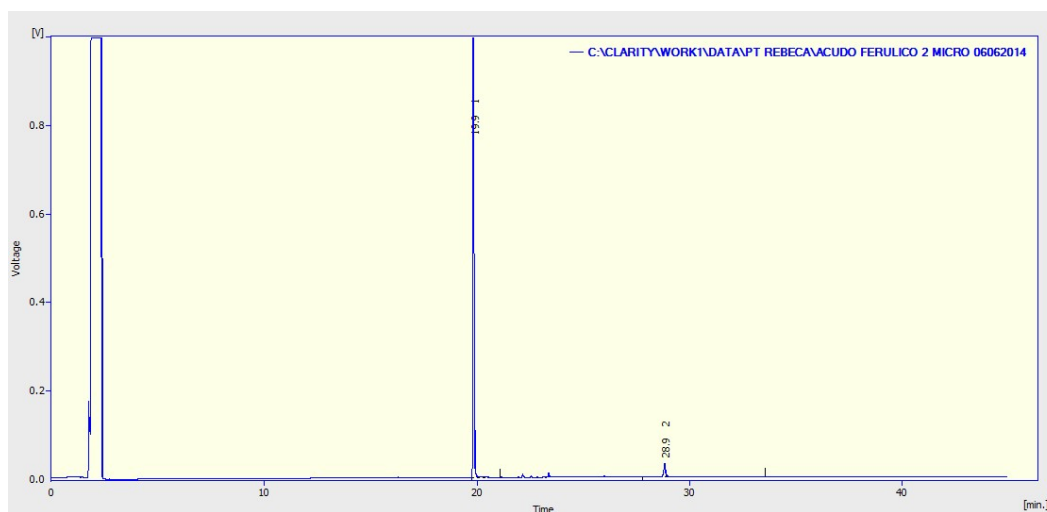


Fig. A5. Cromatograma del ácido ferúlico de Aldrich.

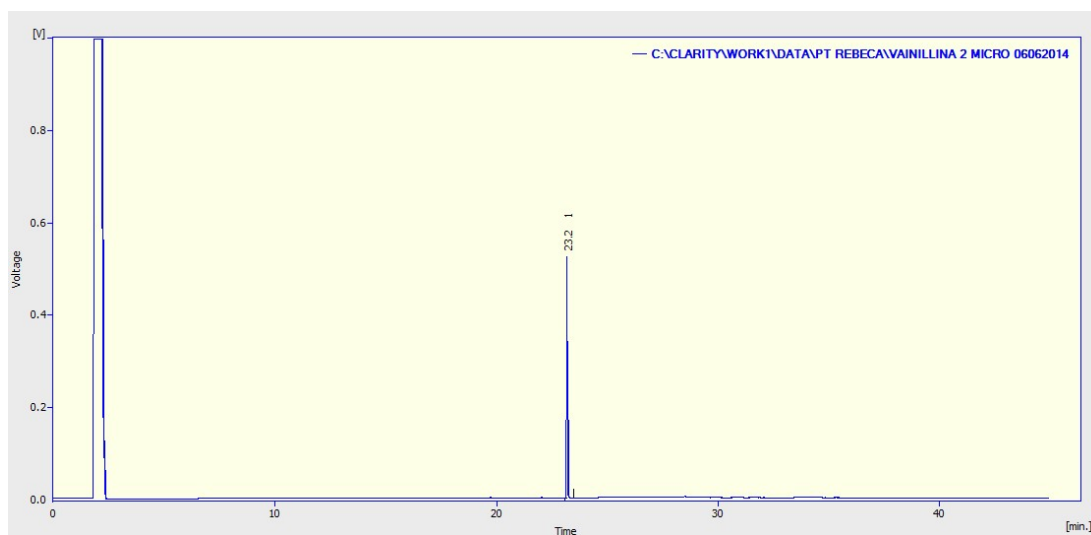


Fig. A6. Cromatograma de la vainillina de Aldrich.

12.3. Datos cristalográficos del ácido ferúlico extraído.

Tabla A1. Datos de colección de cristal de ácido ferúlico extraído.

Código de identificación.	san832
Operador	Marco
Fórmula empírica	$C_{10}H_{10}O_4$

Peso molecular	194.18	
Tamaño de cristal	0.18 x 0.15 x 0.10 mm	
Color de cristal y hábitat.	Incoloro, bloque	
Sistema cristalino	monoclínico	
Grupo espacial	P21/n	
Dimensiones de la celda unitaria	a = 4.6453(9) Å	$\alpha = 90.00^\circ$
	b = 16.852(3) Å	$\beta = 90.00^\circ$
	c = 12.012(2) Å	$\gamma = 90.00^\circ$
Volumen	940.3(3) Å ³	
Z	4	
Densidad (calculada)	1.372 Mg/m ³	
Coeficiente de absorción	0.107 mm ⁻¹	
F(000)	408	
Diffractometro	Enraf-Nonius CCD	
Radiación y longitud de onda	MoK α con $\lambda=0.71073$ Å	
Tipo de Scan	$\omega-\phi$	
Temperatura	293(2) K	
Datos colectados en el rango 2 θ	5.90 a 55.04°	
Index ranges	$-6 \leq h \leq 6$ $-21 \leq k \leq 21$ $-15 \leq l \leq 15$	
Reflecciones colectadas	8328	
Reflecciones Independientes	2119 ($R_{\text{int}} = 0.0100$)	
Reflecciones Observadas	1649 ($F > 4\sigma(F)$)	

Detalles Experimentales :

Mediciones de fondo : Cristal en movimiento y contador de movimiento al inicio y final del scan, cada 25% del total del área de scan.

Cristal montado en un Micromount MitGen.

Tabla A2. Solución y refinamiento de monocristal

Programa de solución de estructura	SHELXS-2014(Sheldrick 2008)
Solución	métodos directos
Método Refinamiento	Full-matrix Least-Squares on F^2
Átomos de hidrógeno	mezclados
Esquema de ponderación	$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (P)^2 + P$ donde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Datos / restricciones / parametros	2119 / 1 / 144
Relación datos a parámetros	14.7 : 1 (11.5 : 1 [$F > 4\sigma(F)$])
Índice R final [$F > 4\sigma(F)$]	$R1 = 0.0476$, $wR2 = 0.1107$
Índices R (todos los datos) (all data)	$R1 = 0.0667$, $wR2 = 0.1266$
Bondad de ajuste en F^2	1.061
Media y más grande Δ/σ	0.000 0.000
Diferencia del pico más grande	0.160 $e\text{\AA}^{-3}$
Diferencia más grande	-0.224 $e\text{\AA}^{-3}$
Detalles de refinamiento :	
Programa usado	SHELXL-2014 (Sheldrick 2008)
CifRtf versión usada	2.0

Tabla A3. Coordinadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico equivalente ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U(eq)
C(1)	7566(3)	2959.9(10)	804.9(13)	39.4(4)
C(2)	6654(4)	3720.8(11)	568.0(15)	49.0(5)
C(3)	4626(4)	4084.2(11)	1239.0(15)	47.1(4)
C(4)	3488(3)	3699.5(10)	2157.8(13)	38.7(4)
C(5)	4436(3)	2927.3(10)	2399.0(14)	38.7(4)
C(6)	6455(3)	2565.2(10)	1731.1(13)	37.4(4)
C(7)	1362(3)	4109.7(11)	2842.6(14)	40.2(4)
C(8)	-19(3)	3843.1(10)	3732.7(14)	40.2(4)
C(9)	-2155(3)	4335.1(10)	4301.4(14)	37.5(4)
C(10)	6628(6)	1385.4(13)	2822.0(18)	72.2(7)
O(1)	9553(3)	2608.4(8)	135.5(11)	50.7(4)
O(2)	7595(3)	1824.6(8)	1892.2(11)	53.5(4)
O(3)	-3500(3)	4021.7(7)	5125.9(11)	48.3(3)
O(4)	-2626(3)	5033.9(7)	3980.4(11)	51.7(4)

Tabla A4: Longitud de enlace [\AA] y ángulos [$^\circ$]

C(1)-O(1)	1.3602(19)	C(1)-C(2)	1.380(3)
C(1)-C(6)	1.395(2)	C(2)-C(3)	1.383(2)
C(2)-H(2)	0.9300	C(3)-C(4)	1.385(2)
C(3)-H(3)	0.9300	C(4)-C(5)	1.404(2)

C(4)-C(7)	1.460(2)	C(5)-C(6)	1.377(2)
C(5)-H(5)	0.9300	C(6)-O(2)	1.369(2)
C(7)-C(8)	1.325(2)	C(7)-H(7)	0.99(2)
C(8)-C(9)	1.462(2)	C(8)-H(8)	0.97(2)
C(9)-O(4)	1.258(2)	C(9)-O(3)	1.285(2)
C(10)-O(2)	1.413(2)	C(10)-H(10A)	0.9600
C(10)-H(10B)	0.9600	C(10)-H(10C)	0.9600
O(1)-H(1)	0.92(3)	O(3)-H(3A)	0.901(19)
O(1)-C(1)-C(2)	119.41(15)	O(1)-C(1)-C(6)	120.99(16)
C(2)-C(1)-C(6)	119.60(14)	C(1)-C(2)-C(3)	120.02(15)
C(1)-C(2)-H(2)	120.0	C(3)-C(2)-H(2)	120.0
C(2)-C(3)-C(4)	121.15(16)	C(2)-C(3)-H(3)	119.4
C(4)-C(3)-H(3)	119.4	C(3)-C(4)-C(5)	118.60(14)
C(3)-C(4)-C(7)	119.07(16)	C(5)-C(4)-C(7)	122.33(15)
C(6)-C(5)-C(4)	120.27(15)	C(6)-C(5)-H(5)	119.9
C(4)-C(5)-H(5)	119.9	O(2)-C(6)-C(5)	125.80(15)
O(2)-C(6)-C(1)	113.84(14)	C(5)-C(6)-C(1)	120.35(15)
C(8)-C(7)-C(4)	128.45(17)	C(8)-C(7)-H(7)	116.6(11)
C(4)-C(7)-H(7)	114.9(12)	C(7)-C(8)-C(9)	120.87(16)
C(7)-C(8)-H(8)	123.4(11)	C(9)-C(8)-H(8)	115.7(11)
O(4)-C(9)-O(3)	122.43(14)	O(4)-C(9)-C(8)	120.37(15)
O(3)-C(9)-C(8)	117.20(15)	O(2)-C(10)-H(10A)	109.5
O(2)-C(10)-H(10B)	109.5	H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5
O(2)-C(10)-H(10C)	109.5	H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5
H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5	C(1)-O(1)-H(1)	108.5(19)
C(6)-O(2)-C(10)	117.78(14)	C(9)-O(3)-H(3A)	113(3)

Tabla A5: Parámetros de desplazamiento anisotrópico [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	39.2(9)	46.0(9)	33.2(8)	-5.4(7)	8.8(6)	0.3(7)
C(2)	55.0(11)	51.0(10)	41.0(9)	8.2(8)	15.3(8)	4.1(8)
C(3)	51.0(10)	42.1(9)	48.2(10)	7.4(8)	10.3(8)	9.0(8)
C(4)	34.0(8)	42.5(9)	39.5(9)	-4.4(7)	5.3(6)	2.0(6)
C(5)	38.9(8)	41.2(9)	36.1(8)	-2.8(7)	9.8(6)	-1.6(7)
C(6)	40.0(8)	36.0(8)	36.3(8)	-3.2(6)	6.2(6)	-0.4(6)
C(7)	36.2(8)	40.3(9)	44.0(9)	-4.6(7)	6.0(7)	2.3(7)
C(8)	35.5(8)	37.9(9)	47.3(9)	-4.5(7)	5.2(7)	2.8(6)
C(9)	34.3(8)	36.3(8)	41.9(9)	-5.3(7)	6.3(6)	-2.2(6)
C(10)	115(2)	46.1(11)	55.4(13)	9.5(9)	33.1(12)	18.1(12)
O(1)	57.4(8)	51.8(8)	42.9(7)	-2.3(6)	22.1(6)	6.2(6)
O(2)	68.7(9)	41.4(7)	50.3(7)	2.2(6)	23.7(6)	11.5(6)
O(3)	47.0(7)	43.6(7)	54.3(8)	-0.9(6)	19.6(6)	1.2(5)
O(4)	57.0(8)	38.8(7)	59.4(8)	0.9(6)	19.5(6)	7.5(5)

Tabla A6: Coordenadas de hidrógenos ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(2)	7404	3989	-43	59
H(3)	4016	4596	1070	57
H(5)	3697	2659	3012	46

H(10A)	4591	1298	2761	108
H(10B)	7030	1676	3492	108
H(10C)	7605	884	2845	108
H(1)	9940(06)	2110(02)	410(02)	102(10)
H(3A)	-4760(07)	4360(02)	5440(03)	156(15)
H(7)	930(04)	4663(13)	2611(16)	54(6)
H(8)	260(04)	3315(12)	4039(16)	49(5)